



TITLE:

有機動体：低次元電子系の諸相(講義ノート)

AUTHOR(S):

石黒, 武彦; 片山, 芳則

---

CITATION:

石黒, 武彦 ...[et al]. 有機動体：低次元電子系の諸相(講義ノート). 物性研究 1986, 46(5): 635-684

ISSUE DATE:

1986-08-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/92277>

RIGHT:

---

講義ノート

---

有機導体 — 低次元電子系の諸相 —

電子技術総合研究所 石 黒 武 彦

目 次

§ 1 導電性有機物質

- 1-1 有機導体とは
- 1-2  $\pi$  電子近似
- 1-3 分子軌道法
- 1-4 バンド構造

§ 2 低次元電子系

- 2-1 構造と低次元性
- 2-2 準一次元電子系
- 2-3 パイエルス転移
- 2-4 フレーリッヒ超電導
- 2-5 電荷密度波
- 2-6 g-ology
- 2-7 開いたフェルミ面

§ 3 TTF TCNQ

- 3-1 電子構造
- 3-2 準一次元電子系としての TTF-TCNQ
- 3-3 CDW 現象
- 3-4 相転移
- 3-5 クーロン相互作用

§ 4 (TMTSF)<sub>2</sub>X

- 4-1 結晶構造

---

Ishiguro, Takehiko 1985. 11. 14 ~ 16 at Department of Physics, Kyoto Univ.

講義ノート作成者：京都大学理学部物理第一教室 片 山 芳 則

4-2 電気伝導

4-3 相 図

4-4 超伝導

4-5 磁場誘起相転移

§ 5 BEDT-TTF 塩

5-1 BEDT-TTF とその化合物

5-2 電子構造

5-3 超伝導

§ 6 導電性高分子

6-1 構 造

6-2 ドーピング

6-3 ポリアセチレンのソリトン

6-4 伝導モデル

§ 7 今後の課題

§ 1 導伝性有機物質

1-1 有機導体とは

有機物・無機物の区別は便宜的なものである。理科学辞典によれば、炭素化合物で炭素の酸化物や、金属の炭酸塩などを除いたものを有機物としている。つまり、炭素が主体的に関与している物質である。

さて、有機導体には、アンスラセンに代表される有機半導体がある。1970年代になると、有機合成金属（金属的有機物）といわれる、明らかに良導体とみなせる有機物の研究が始められた。続いて1980年代には、有機物による超伝導体が発見された。ここでは有機物の良導体を有機導体と称して、これについて述べていく。

有機導体は大きく三つに分けられる。一つは有機電荷移動錯塩と呼ばれる低分子の結晶で、TTF・TCNQ，(TMTSF)<sub>2</sub>Xなどがこれに含まれる。次に、ポリアセチレンに代表される有機高分子、他の一つは、グラファイト層間化合物である。

図1-1にここでとりあげる電荷移動塩を構成する分子を示す。TCNQとTTFの上下2つの図からわかるように、一般にCは省略して書かれる。高分子を構成するunitを図1-2に示した。

代表的な有機合成金属の電気伝導度を図1-3に示した。TTF・TCNQ，

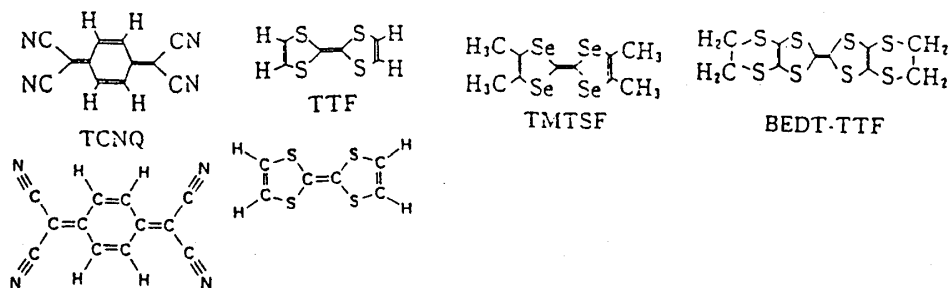


図 1-1

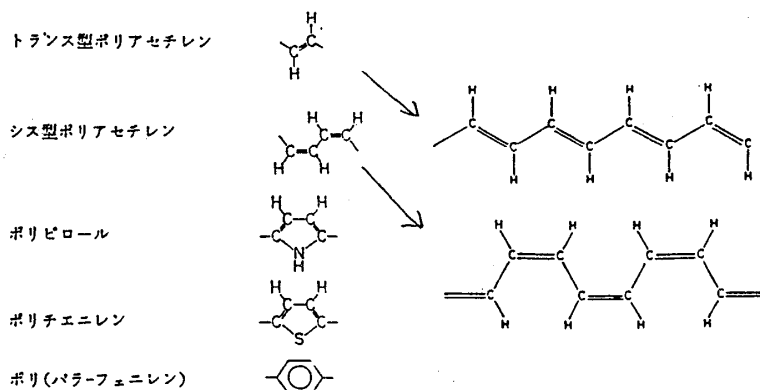


図 1-2

(TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> などは室温で  $10^3$  s/cm と、非常に大きな値を持っている。

導電性を担うものとしては、電子とイオンの2つが考えられるが、ここでは電子が電荷担体となっている物質を取りあげる。最も簡単な金属であるアルカリ金属では、各原子が不対電子を放出し、これが格子を組んだイオン中を動くことによって伝導がおこる。有機導体ではどうなっているのだろうか。たとえば TTF と TCNQ は単体では不対電子をもっていない。だが、TTF・TCNQ では、TTF から TCNQ に電荷が移ることによって安定化している。電荷移動塩と呼ばれるゆえんである。この電荷移動により電子を受け取った方に電子および電子を供給した方にホールができ、これが伝導に寄与する。高分子においても、結合のずれやドーピング (doping) により不対電子ができて伝導がおこる。

以下、電子の動きに関する性質に重点を置き、電子スピンに関する磁気的な性質や、結晶構造の周期歪に関連する超格子構造については、簡単に触れる程度にして話をすすめていく。

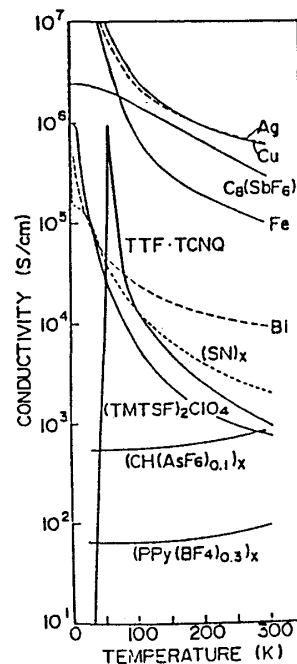


図 1-3

1-2  $\pi$  電子近似

ベンゼンなどの有機物の骨格は炭素原子によりできている。炭素の原子軌道は、最外殻に注目すると、 $(2s)^2(2p)^2$  となっているが、ベンゼン分子をつくる場合、軌道の昇位がおこって、 $(2s)(2p_x)(2p_y)(2p_z)$  となり、さらに混成軌道をつくる。我々が特に注目する混成軌道は  $sp^2$  である。これは図1-4のように平面上に  $120^\circ$  の角をなして三方向に伸びている。この他に  $p_z$  軌道という、この平面に直交する  $z$  軸方向にひろがった軌道がある。 $sp^2$  混成軌道は  $\sigma$  結合をつくって分子の骨格をなす。それに対し、 $p_z$  軌道は骨格づくりには直接寄与せず、分子上で非局在化 (delocalize) しやすく、電気伝導に寄与する。これを  $\pi$  電子という。図1-5にベンゼンの軌道を示す。

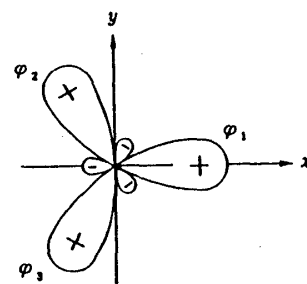
sp<sup>2</sup> 混成軌道

図 1-4

$\pi$  電子は骨格を作る  $\sigma$  電子に比べゆるく結合していることから、分子の低い励起状態やそれに関連した遷移に密接にかかわっており、発色性や導電性に関与している。系全体の電子に代えて、 $\pi$  電子のみに注目して量子力学的な考察を行なうのを  $\pi$  電子近似と言っている。

多くの有機導体においては  $sp^2$  混成軌道から成る  $\sigma$  結合が平面骨格をつくり、この平面に垂直に  $\pi$  電子が広がっている。TTF・TCNQ,

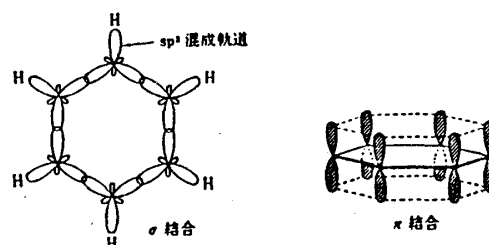
ベンゼンの  $\sigma$  結合と  $\pi$  結合

図 1-5

$(\text{TMTSF})_2\text{X}$ , BEDT-TTF 塩などでは、この平面状の分子が積み重なり、カラムを形成し、 $\pi$  電子が重なる方向に沿って高い伝導路が形成される。図1-6にそれを模式的に示す。TTF・TCNQの結晶構造を図1-7,  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ を図1-8,  $\beta(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ を図1-9に示す。各論で述べるように、実際には、横並びの分子の間にも  $\pi$  電子の結合があり、TTF・TCNQ がほぼ1次元的であるのに対し、 $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ , BEDT-TTFの順に2次元的な性格が強くなっていく。

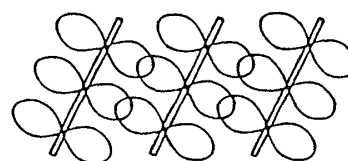


図 1-6

さて、 $\pi$  電子を扱う理論として最も簡単なものに自由電子模型がある。たとえばポリアセチレンの場合、炭素原子のところが極小となる弱い周期ポテンシャル中に  $\pi$  電子があると考える。これがある長さで切れていれば、端に無限大のポテンシ

Crystal data:

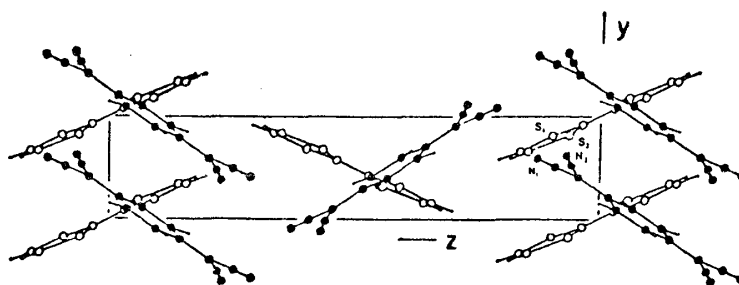
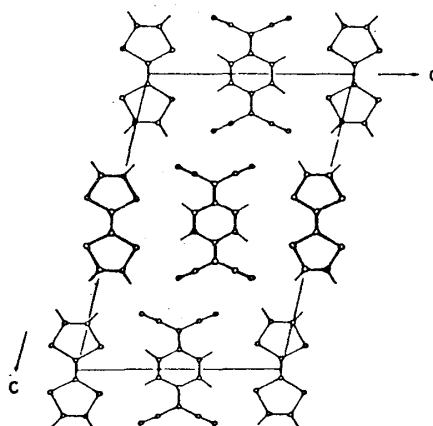
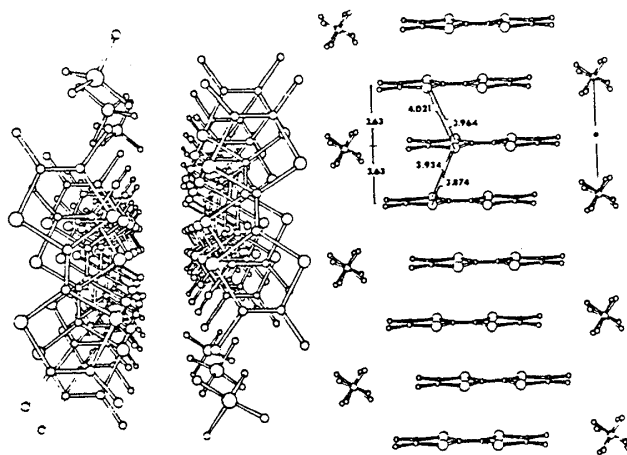
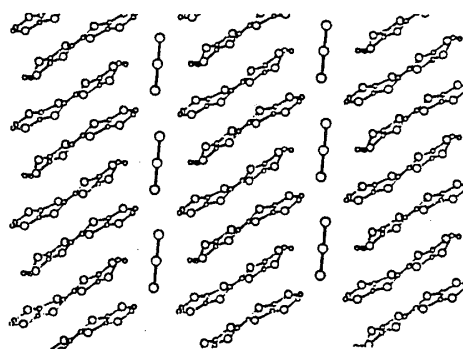
 $a = 12.298 \text{ \AA}$  $b = 3.819 \text{ \AA}$  $c = 18.468 \text{ \AA}$  $\beta = 104.46^\circ$  $V = 839.9 \text{ \AA}^3$  $Z = 2$  $d = 1.62 \text{ g/cm}^3$ 

図 1-7

図 1-8  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ 図 1-9  $\beta(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ 

ヤルを持つ井戸型ポテンシャルと近似して、電子状態等を考える。

次の近似として Hückel 法やそれを拡張した拡張 Hückel 法, ppp 法, CNDO 法など、半経験的な分子軌道 (MO) 法がある。これは、計算の途中で現われる分子積分などの一部の量に、なんらかの方法で求めた実測値から決めた量を使って計算するものである。さらに進んで、第一原理から出発してすべてを計算しようとする非経験的 (ab initio) MO 法がある。しかし、多数の分子をすべてとり入れて計算することは現在でも容易でなく、適宜簡単化しなけれ

ばならないため、必ずしも正確ではない。

### 1-3 分子軌道法

分子軌道 (MO) は、分子全体に広がる一電子波動関数である。この MO を用いて分子の全電子の波動関数を表わす近似が MO 法である。

Hückel 法では、次の近似をおこなう。

- (1)  $\sigma$  と  $\pi$  を分離する。
- (2) 全 Hamiltonian を一電子 Hamiltonian の和で表わす。

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N h(\mathbf{r}_i) \quad (1-1)$$

$N$  :  $\pi$  電子の数

$\mathbf{r}_j$  : 電子の位置座標

$h(\mathbf{r})$  : 一電子有効 Hamiltonian

一電子波動関数を  $\varphi$  として、

$$h\varphi = \varepsilon\varphi \quad (1-2)$$

基底状態の全波動関数  $\psi$  は、エネルギー  $\varepsilon_a$  の低い方から一つの軌道に 2 つずつ電子をつめていくことによってつくられる。 $\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots$  とし、 $N$  が偶数ならば、

$$\left. \begin{aligned} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \\ = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \varphi_{N/2}(\mathbf{r}_{N-1}) \varphi_{N/2}(\mathbf{r}_N) \\ E = \sum_{a=1}^{N/2} \varepsilon_a \end{aligned} \right\} \quad (1-3)$$

### (3) LCAO-MO 近似

各炭素原子の  $2p_z$  軌道関数の 1 次結合で、分子軌道  $\varphi$  を表わす。つまり  $\chi_p$  を原子  $p$  に対する原子軌道 (AO) とすると、

$$\varphi_j(\mathbf{r}) = \sum_p c_{jp} \chi_p(\mathbf{r}) \quad (1-4)$$

永年方程式は

$$\sum_p (h_{pq} - \varepsilon_j s_{pq}) c_{pj} = 0 \quad (1-5)$$

但し,

$$\left. \begin{aligned} h_{pq} &= \int \chi_p^* h \chi_q \, dv \\ s_{pq} &= \int \chi_p^* \chi_q \, dv \end{aligned} \right\} \quad (1-6)$$

(4) 次の近似として, 重なり積分  $s_{pq}$  について

$$\left. \begin{aligned} s_{pq} &= 1 & (p=q) \\ &= 0 & (p \neq q) \end{aligned} \right\} \quad (1-7a)$$

Coulomb 積分および共鳴積分  $h_{pq}$  について,

$$h_{pq} = \begin{cases} \alpha_p & p=q \quad (\text{Coulomb 積分}) \\ \beta_{pq} & p \text{ と } q \text{ がとなり合ったとき (共鳴積分)} \\ 0 & \text{それ以外} \end{cases} \quad (1-7b)$$

とする。ここで,  $\alpha_p$  と  $\beta_{pq}$  には半経験的に求めた値を用いる。

これを使った, ポリアセチレンの計算を紹介する。ポリアセチレン中の炭素原子はすべて等価であると考え, 炭素原子1つから  $\pi$  電子1つが分子全体に均一に広がっていると考える (図 1-10)。すると  $\alpha_p = \alpha$ ,  $\beta_{pq} = \beta$  とおける。これから,  $2n$  個の解より

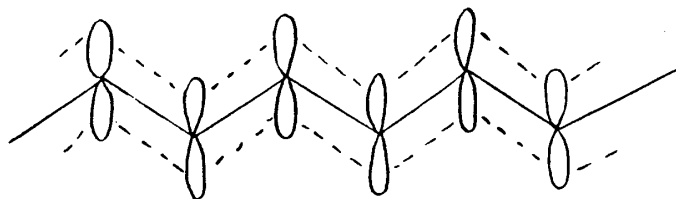


図 1-10

$$\epsilon_j = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{j\pi}{2n+1}\right) \quad (j=1, \dots, 2n) \quad (1-8)$$

となる。このとき HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) と LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) のエネルギー差  $\Delta E$  は

$$\Delta E = \epsilon_{n+1} - \epsilon_n = -4\beta \sin \frac{\pi}{2(2n+1)} \quad (1-9)$$

実際のポリアセチレンは  $n$  が数千から数万であるから,  $n \rightarrow \infty$  と考えてよい。すると  $\Delta E$



$\rightarrow 0$  となりギャップが存在しない状態, つまり金属となる。しかし, 現実のポリアセチレンは絶縁体 ( $\Delta E \neq 0$ ) であり, この結論と一致しない。実は,  $\pi$  電子が一様に分布しているとした仮定が正しくなかったのである。

ポリアセチレンは, 図 1-2 に示したように一重結合と二重結合が交互に並んでいる。これは結合交替と呼ばれており, 格子定数の測定や Ramann 散乱の実験によって確かめられている。この場合  $\beta$  として 2 つの値  $\beta_1$  と  $\beta_2$  が必要で,  $\Delta E$  を計算すると,

$$\Delta E \approx -2 \left\{ (\beta_1 - \beta_2)^2 + 4\beta_1\beta_2 \sin^2 \frac{\pi}{2(2n+1)} \right\}^{1/2} \quad (1-10)$$

となる。 $n \rightarrow \infty$  としても  $\Delta E = -2(\beta_1 - \beta_2)$  となってギャップがあらわれる。

理論的に結合交替を出すためには, 近似を上げることが必要である。 $\sigma$  結合も考慮して, 原子の平衡距離を論じる。つまり全エネルギー  $V$  を  $\sigma$  結合のエネルギー  $F$  と  $\pi$  結合のエネルギー  $E$  との和と考え,  $V = F + E$  を最小とするように, 分子の形を決める。一重結合の長さ  $r_1$  と二重結合の長さ  $r_2$  は, それぞれ  $1.42\text{\AA}$  と  $1.39\text{\AA}$  であり, これは, 計算, 実験両面から確かめられている。

#### 1-4 バンド構造

この節では, バンド構造計算の概略を述べる。まず, 分子軌道法で高分子を扱えるものとして Bloch の定理も考慮した LCAO-Bloch-AO 法がある。 $\pi$  電子は格子定数  $a$  の周期ポテンシャルの中にあるから波動関数は,

$$\psi_s(k, r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N \sum_{\mu} e^{ikja} c_{\mu s}(k) \chi_{\mu}(r - ja) \quad (1-11)$$

ここで,  $N$  は全 cell 数,  $j$  は cell の番号,  $\chi_{\mu}(r - ja)$  は  $j$  番目の単位 cell 中の  $\mu$  番目の AO,  $k$  は Brillouin zone  $[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$  中にひろがった波数ベクトル,  $s$  は MO 準位である。この波動関数から永年方程式をつくり, 波数とエネルギーとの関係を出せば, バンド構造が求まる。様々な段階の近似による計算が行われている。図 1-11 は初期の計算の一例で, 三次元的な効果は入っていない。

さて, 次に低分子錯体を考えよう。まず, 分子についての MO の計算を行う。今度は拡張 Hückel 法を使い, 基底として, 直交していない AO の線形結合を用いる。Bloch の定理を考慮に入れ, 結晶永年方程式を書き下すと,

$$\sum_{\rho j} \left\{ \sum_l e^{iKR_l} [H_l(\rho'j', \rho j) - ES_l(\rho'j', \rho j)] \right\} c_{\rho j} = 0 \quad (1-14)$$

但し、 $\mathbf{K}$ は結晶運動量、 $\mathbf{R}_l$ は単位胞併進、 $l$ は併進軸の指標、 $\rho$ はAO、 $j$ は原子位置である。例として  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  についての計算を見ていこう。この場合原子位置は52、結合軌道としては136の要素があり、複雑すぎてこのままでは手に負えない。よって、以下の様な簡単化を行う。

- 1°  $\text{CH}_3$  をHでおきかえる。
- 2° 分子軌道は孤立した分子のそれを使う。
- 3° HOMO のみを考える。
- 4° 分子間の重なりはSe原子の重なりでまゐる。
- 5° カラム間の重なりはカラム内の重なりより非常に小さいとする。

すると、上式は tight-binding 近似で書ける。

$$\left. \begin{aligned} E(\mathbf{k}) &= 2 [t_{13} \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{b} + t_{I4} \cos \mathbf{k}(\mathbf{a}-\mathbf{b})] \pm |T(\mathbf{k})| \\ T(\mathbf{k}) &= t_{s2} + t_{s1} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{a}} + t_{I2} e^{-\mathbf{k}\cdot\mathbf{b}} + t_{I1} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{a}-\mathbf{b})} \end{aligned} \right\} \quad (1-15)$$

ここで  $\mathbf{a}$  はカラム向、 $\mathbf{b}$  はそれに垂直なベクトルであり、 $t_{I1}$ ,  $t_{I2}$ ,  $t_{I3}$ ,  $t_{I4}$ ,  $t_{s1}$ ,  $t_{s2}$  は電子の移りやすさを表わすパラメータである(図1-12参照)。図1-12はカラムを横からながめたものである。数値計算の結果によると  $t_{s1} \simeq t_{s2}$ ,  $t_{I1} \ll t_{I2} \simeq t_{I3}$  であり、これにより簡単化を行う。

$$t_s = \frac{1}{2} (t_{s1} + t_{s2}),$$

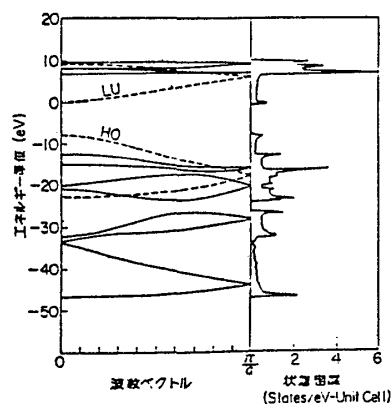
$$t_{I1} = t_{I4} = 0$$

$$t_I = t_{I3} + \frac{t_{I2}}{2\sqrt{2}} \quad (1-16)$$

とすると、

$$E(\mathbf{k}) = 2(t_I \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{b} \pm t_s \cos \frac{1}{2} \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}) \quad (1-17)$$

という cos 形をしたバンドが求まる。分子の構造から求められた計算値を表1-1に、バン



(a) *trans*-ポリアセチレンのバンド構造

(a) *trans*-ポリアセチレンのバンド構造

図 1-11

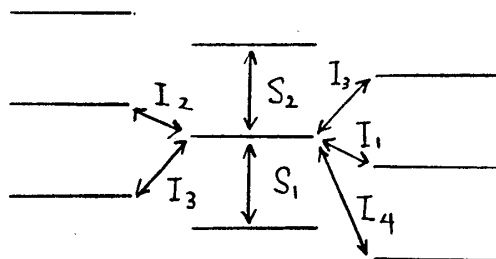


図 1-12

ド構造を図1-13に示す。図中に Brillouin zone とフェルミ面の形が示されている。

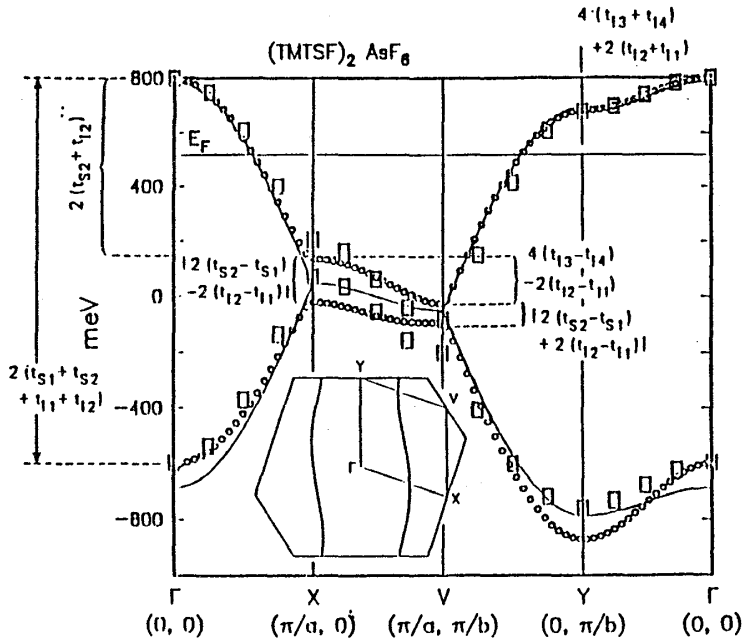


図 1-13

表 1-1

	$t_s$ (meV)	$t_I$ (meV)
$(\text{TMTSF})_2 \text{ClO}_4$	131.5	-2.8
$(\text{TMTSF})_2 \text{PF}_6$	144	-3.7

## § 2 低次元電子系

### 2-1 構造と低次元性

これからとり上げる有機導体——ポリマーにしる低分子錯体にしる——は構造からみて低次元的なものであって、電子系も低次元化しているのは、自然なことだということを述べることから始めよう。

まず、一次元の高分子（例えばポリアセチレン）では、鎖状に原子がつながっており、その鎖に沿って $\pi$ 電子が重なり合っている。隣の鎖までの距離は $4\text{\AA}$ 強であるから、十分に一本一本の鎖が分離しているとみることができる。

TTF・TCNQのような平板状の分子が積層したものでは、分子がカラムを形成する。TTF・TCNQでは、TTF分子とTCNQ分子がそれぞれカラムを形成する2カラム系であり、それぞれが一次元的な電子構造をもつ。

$(\text{TMTSF})_2 X$ の電子構造を考える場合、アニオン $X^-$ の寄与は無視する。またアニオンをはさむ方向(c軸方向)の重なりも無視できる。しかし、b軸方向の重なりはa軸方向の10分の1程度で、これは、無視できないため、或る見方では1次元性、別の見方では2次元性を示す。Fermi面をみると、普通の金属ではみられない理想的な開いたFermi面であるが、b軸方向の重なりのために少し波打つ形となっている。 $(\text{BEDT} \cdot \text{TTF})_2 \text{I}_3$ では、2次

元性がさらに強くなり Fermi 面は閉じている。

## 2-2 準一次元電子系

ここで扱う電子系では、1次元の鎖内では $\pi$ 軌道の強い重なりがあるのに対し、鎖間の重なりは弱いと仮定する。a軸方向を一次元方向とし、エネルギー帯には tight binding 近似が使えて cosine バンドで表わされるとすると、次のようになる。

$$E(ka) = 2t_{\parallel} \cos k_a a \quad (2-1)$$

エネルギー帯と状態密度を模式的に書くと図2-1のようになる。このときバンド巾は $4t_{\parallel}$

となる。ここで、電子が Fermi

エネルギー  $\varepsilon_F$  までつまっている

としたとき、 $k_a k_b$  面で切った

Fermi 面は図2-2 実線のように

になる。カラム間、例えばb軸方

向の相互作用が無視できないとき

には、異ったカラム内にある分子

間の transfer energy  $t_{\perp}$  が導

入され、エネルギー帯域は、

$$E(\mathbf{k}) = 2t_{\parallel} \cos k_a \cdot a + 2t_{\perp} \cos k_b b \quad (2-2)$$

という形になる。この場合 Fermi 面は $4t_{\perp}$  の巾で波

打つ(図2-2点線)。 $t_{\perp}$  が  $t_{\parallel}$  の10%程度までな

らば Fermi 面は開いたままである。しかし、30%程

度になると閉じてしまう。

さて、全エネルギーを考えるため、格子系も考えよう。格子系は3次元的であるが、1次元鎖方向と、それに直交した方向に顕著な異方性がある。また、分子内は強く結合されているのに対して、分子間の結合は、電荷移動や、van der waals 力など、様々なモードの結合から成っている。従って、電子—電子相互作用のなかだちをする格子モードも多様となり、特に超伝導と考える場合、適切なモードに基く新しい性質を持つ状態ができるのではないかと、いった期待をいだかせる。

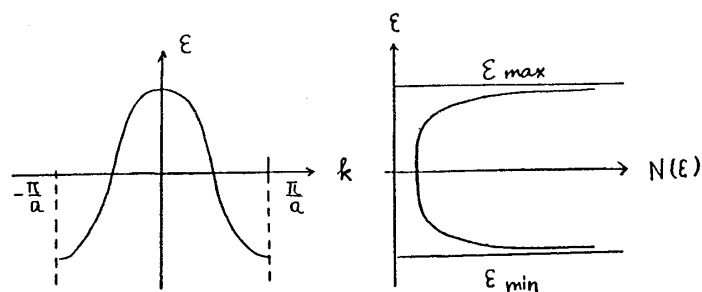


図 2-1

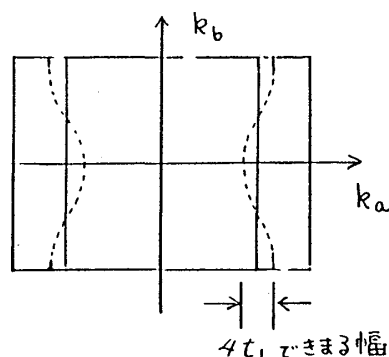


図 2-2

また、分子間の結合が分子内の結合に比べ弱いことから、結晶全体は、柔軟で非剛体的な格子系になっている。これは、たとえばダイヤモンドが  $sp^3$  混成によって4つの方向に強い共有結合で結ばれているのと対照的である。格子が柔軟であると、電子系の変化が格子系に敏感に反映し、強い電子-格子相互作用が生じる。これらの物質で、CDWや soliton, polaron が生じやすいのは、このためである。

最後に電子間の Coulomb 相互作用を考えよう。1次元的な系では、電荷のスクリーニングが3次元金属に比べて起こりにくくなっていると考えられる。つまり、on site Coulomb の Hamiltonian として

$$\mathcal{H}_{e-e} = U \sum_m n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} \quad (2-3)$$

を考えると、 $U$  が大きくなる。(分子が空間的にかなり広がっているため、 $U$  はそれほど大きくはないという議論もあり、単純ではない。)

以上の、 $\pi$  電子の重なり of 異方性、格子の異方性、強い電子格子相互作用、Coulomb 相互作用等が準一次元電子系の特徴を担っている。

### 2-3 Peierls 転移

相互作用しあわない一列に並んだ電子系を考える。cosine バンドを書き、電子を下から詰めていけば、電子の個数によって Fermi エネルギー、Fermi 波数が決まる。電子数は電荷移動錯体では、電荷移動度  $\delta$  によってきまる。TTF・TCNQ では各分子当たり、2つの電子を受け入れることができるから、フェルミ波数  $k_F$  と  $\delta$  の間には

$$\frac{2k_F}{2\pi/a} = \frac{\delta}{2} \quad (2-4)$$

の関係が成り立つ。TTF・TCNQ の  $\delta$  は 0.595 であり、整数比で書けない (incommensurate) 系になっている。

このような一次元電子系は  $2k_F$  という波数に対して、不安定化する。つまり波数  $2k_F$  を持つ外力に発散的に応答するという性質をもつ。いま、電荷密度の平均からのずれを  $\delta\rho(x)$  とする。外力  $F(x)$  が加わったとき、応答関数は、

$$\delta\rho(x) = - \int dx' F(x') \chi(x-x') \quad (2-5)$$

ここで  $\chi$  は分極関数である。波数  $Q$  に対するこの Fourier 成分をとると

$$\delta \rho(Q) = -F(Q) \chi(Q) \quad (2-6)$$

摂動論より  $\chi(Q)$  は

$$\chi(Q) = \frac{2}{N} \sum_k \frac{f_{k+Q} - f_k}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+Q}} \quad (2-7)$$

で与えられる。 $f_k = 1/(\exp(\varepsilon_k/k_B T) + 1)$  は Fermi 分布関数,  $\varepsilon_k$  は波数  $k$  の電子のエネルギーである。エネルギーの原点をずらして, Fermi エネルギーを原点にとり, その近傍のエネルギーを直線で近似する (図 2-3) と, エネルギーは,

$$\varepsilon_k = v_F (|k| - k_F) \quad (2-8)$$

と書ける。 $Q = 2k_F$  に対する分極関数はこのとき

$$\begin{aligned} \chi(Q_0) &= 2 \left( \frac{a}{2\pi} \right) \int_{k(-\varepsilon_B)}^{k(\varepsilon_B)} \\ &\times dk \frac{f(\varepsilon_k) - f(-\varepsilon_k)}{2\varepsilon_k} \end{aligned} \quad (2-9)$$

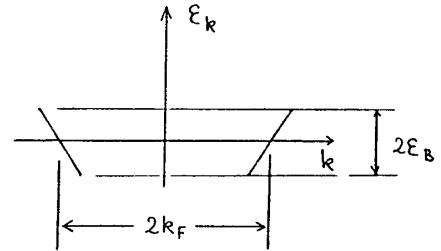


図 2-3

温度依存性がわかる形に変形すると,

$$\begin{aligned} \chi(Q_0, T) &= \frac{N(0)}{2} \int_0^{\varepsilon_B} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \tanh\left(\frac{\varepsilon}{2T}\right) \\ &= \frac{N(0)}{2} \ln(1.14 \varepsilon_B/T) \end{aligned} \quad (2-10)$$

$$N(0) = \frac{2a}{\pi \hbar v_F}$$

上式においては  $T \rightarrow 0$  で発散がおこる。つまり,  $\chi(Q)$  のうち  $\chi(Q_0)$  が支配的となり, 電子密度は  $Q_0 (= 2k_F)$  の波数で変化する。

現実には電子系は格子系と結合しており, バランスがとれるまで格子系をひずませる。電子格子 Hamiltonian を

$$\mathcal{H}_{e-p} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_Q g(Q) u(Q) \rho_{-Q} \quad (2-11)$$

としよう。 $g$  は結合定数,  $u(Q)$  は規準モード変位演算子である。規準振動数  $\omega(Q)$  は, 電子・格子相互作用がないときを  $\omega_0(Q)$  として,

$$\omega^2(Q) = \omega_0^2(Q) [1 - (2g^2(Q)/\hbar\omega_0(Q)) \chi(Q, T)] \quad (2-12)$$

で与えられる。 $\omega^2(Q) < 0$  となるところでは格子は不安定となる。その臨界温度  $T_c$  は

$$T_c = 1.14 \varepsilon_B \exp(-1/\lambda) \quad \lambda = g^2 N(0)/\hbar\omega, \quad (2-13)$$

このような波数  $2k_F$  の格子変形に対応して電子系に禁制帯ができる。transfer energy  $t_{||}$  に比べて、Coulomb 反発が非常に小さいときには ( $U \ll 4t_{||}$ )，同じ分子に2つの電子が入りうるので， $Q = 2k_F$  の格子変調がおきる。このとき禁制帯ができるため，1電子励起にエネルギーが必要となるので，非金属的になる。これを，Peierls 転移という。一方 Coulomb 反発が大きくなるときは ( $t_{||}/U \rightarrow 0$ )，1つの分子に1つの電子しか入れないため，spinless fermion となり，変調波数は  $4k_F$  となり， $2k_F$  でギャップが生じる。

TTF-TCNQでは， $2k_F$ ， $4k_F$  の変調の両成分が観測されており，Coulomb 反発の寄与が無視できないためであるとされている。

#### 2-4 Frölich Superconductivity

1911年に超伝導が発見され，1957年BCSのpairing modeにより最終的な解決をみた。その3年ほど前，Frölichは1次元モデルを提唱した。1次元電子系で，強い電子格子相互作用のある場合，Peierls不安定性が生じる。そのような系で，電子系が格子系のポテンシャルの影響を全く受けない，translationally invariant systemを構成すると，電場をかけたとき，電子が $2k_F$ の格子歪を伴って一勢に動く。動いている電子系のエネルギーを $E(k)$ とすると，静止系よりみたときには， $E(k) + \hbar k v_s$ となる。ここで $v_s$ は集団的に動く電子の速度である(図2-4)。 $\hbar k v_s < \Delta$ である限り，gapの下の子は散乱されずに動き続ける。つまり，超伝導状態(Frölich mode)が実現される。ここで超伝導電流  $\mathbf{j}$  は

$$\mathbf{j} = n_e \mathbf{v}_s \quad (2-14)$$

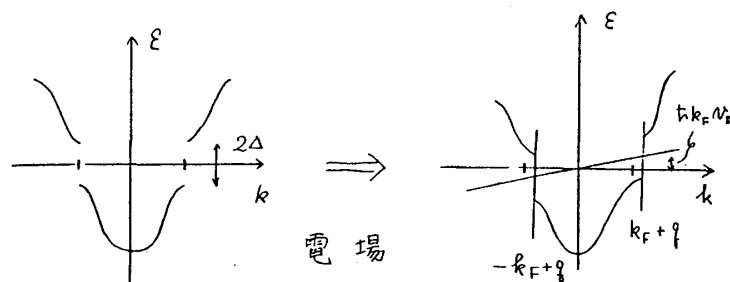


図 2-4

で与えられる。Frölich mode は1次元でしか起こらず、また、欠陥や不純物等の乱れに極度に敏感で、いわゆるピン止めが起こりやすく、実際の超伝導とはならない。

以上のように Pierls 転移を起こし、格子歪を伴って動いている電子系は、 $2k_F$ の変調に対応する電荷密度の変調をもっており、これを、CDW (charge density wave, 電荷密度波) と呼ぶ。CDWは電子系と格子系の結合による集団モードであり、大きな有効質量を持つ。

## 2-5 CDW

CDWは次のように書ける。

$$\rho = \rho_0 \cos(2k_F x + \phi) \quad (2-15)$$

$\rho$  は電荷密度、格子系も  $2k_F$  でソフト化し、 $2k_F$  の格子歪が生じている。Lee, Rice, Anderson は jellium model での Frölich Hamiltonian を用いて、分散関係を調べた。その結果、2つの mode  $A_+$ ,  $A_-$  が現われることが明らかになった(図2-5)。

$$\left. \begin{aligned} A_+ : \omega^2 &= \lambda \omega_Q^2 + \frac{4}{3} \frac{m}{m^*} v_F^2 q^2 \\ A_- : \omega^2 &= \frac{m}{m^*} v_F^2 |q|^2 \\ m^* &= m(1 + 4\Delta^2 / \lambda \hbar^2 \omega_Q^2) \\ v_F &= \hbar k_F / m, \quad \omega_Q = 2k_F v_s \end{aligned} \right\}$$

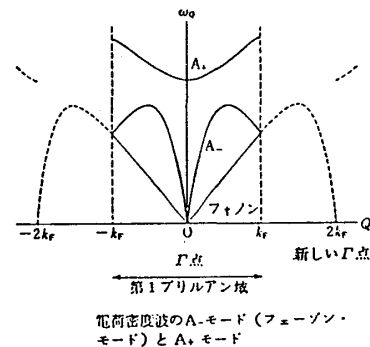


図2-5 「一次元電気伝導体」から

図で新しくできた Brillouin zone は  $2k_F$  の格子歪

を反映している。 $A_+$  mode は電子密度の振幅  $\rho_0$  の空間的な変調に相当する。 $A_-$  mode は位相  $\phi$  の空間的な変調に起因し、phason とも呼ばれている。 $A_-$  mode は非常に小さなエネルギーから励起されるのに対し、 $A_+$  mode は大きな励起エネルギーを必要とする。但し、理想的には、零エネルギーから励起できる  $A_-$  モードも、現実にはピン止めのための零エネルギー近傍では励起できない。これは Frölich mode が実現されないことを意味する。

CDWの dynamics については、Rice, Strässler が weakly pinned CDW の現象論を展開した。彼らは実空間での CDW が次式で与えられるとする。

$$\rho(x) = \frac{e N_e}{L} A \cos(q_0 x + \phi) \quad (2-17)$$



ここで  $N_e$  は電荷密度の平均値,  $\phi$  は実験室系からみたときの CDW の位相である。動いていた CDW がピン止めされたときの CDW の平衡点からのずれを  $X$  とすると, 次の運動方程式がたてられる。

$$M\ddot{X} + r\dot{X} + \kappa X = e^* E \quad (2-18)$$

$M$  は CDW の有効質量,  $r$  は摩擦係数,  $\kappa$  は復元力,  $e^* = N_s e$  である。CDW が誘起する電流密度は

$$i = \frac{N_s}{L} e \dot{X} = n_s e \dot{X} \quad (2-19)$$

と表わせる。

$M = N_s m^*$ ,  $\omega_F$  を harmonic frequency,  $\kappa = m^* n_s \omega_F^2$ ,  $\Gamma$  を減衰係数,  $r = m^* n_s \Gamma$  とすると, 運動方程式は,

$$\ddot{X} + \Gamma\dot{X} + \omega_F^2 X = e E / m^* \quad (2-20)$$

と書ける。 $X$  による双極子モーメントは  $p = n_s X$  であり,  $\omega$  に依存する誘電定数  $\epsilon_F(\omega)$  は,

$$\epsilon_F(\omega) = \frac{\omega_p^2 (n_s / n) (m / m^*)}{\omega_F^2 - \omega^2 - i \Gamma \omega} \quad (2-21)$$

で与えられる。 $\omega_p (= 4\pi n e^2 / m)$  はプラズマ周波数,  $n = N_e L$  である。これに対応する伝導度は,  $\epsilon_F(\omega) = i \sigma_F(\omega) \epsilon_0 \omega$  より,

$$\sigma_F(\omega) = \left( \frac{n_s e^2}{i \omega m^*} \right) \omega^2 / (\omega_F^2 - \omega^2 - i \omega \Gamma) \quad (2-22)$$

となる。 $\omega_F \rightarrow 0$  のピン止めのない場合には,

$$\sigma(0) = n_s e^2 \Gamma^{-1} / m^*$$

ここで,  $\Gamma \rightarrow 0$  を考えると,  $\sigma(0) \rightarrow \infty$  となり, Frölich 状態となる。

伝導度の周波数依存性は図 2-6 のようになる。ピン止めがないときは,  $\sigma(\omega)$  は高さ  $1/\Gamma$  のピークとなる。ピン止めがあると,  $\omega = \omega_F$  にピークが生じ, 直流伝導度  $\sigma(0)$  は有限の小さな値となる。TTF-TCNQ にみられる  $80 \text{ cm}^{-1}$  のピークは (図 3-5 参照) ピン止めされた CDW 系が存在することの証拠となっている。

2-6  $g$ -ology

Fermi ガス模型で、弱く相互作用しあう1次元電子系の内での電子・電子散乱を考える。順方向、逆方向の散乱を図2-7のように定義し、それぞれの結合係数を  $g_1, g_2$  とする。SDW, CDW 超伝導などをつくる応答関数が、 $g_1, g_2$  に関して発散的になる領域を調べ、発散度を比較することにより基底状態の相図を導くことができる(図2-8)。この

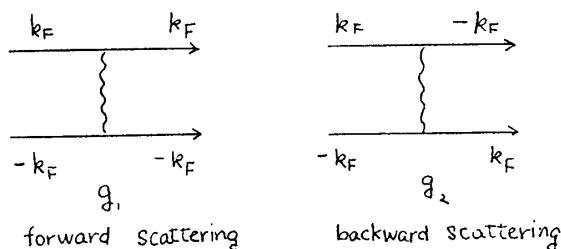


図 2-7

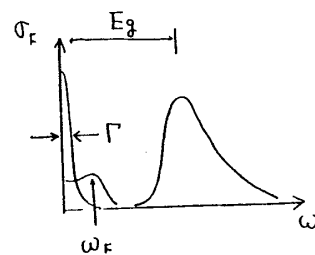


図 2-6

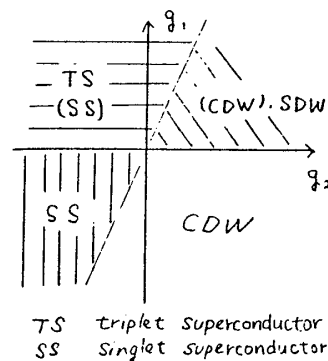


図 2-8

ような議論を  $g$ -ology といい、Umklapp 過程、カラム間相互作用の影響を取り入れることにより、 $g_1-g_2$  上の領域が大きく変わることが知られており、それをもとに電子状態が論じられている。

## 2-7 Open Fermi Surface

準一次元系では Fermi 面は閉じていない。エネルギーが

$$E(\mathbf{k}) = 2t_a \cos a k_a + 2t_b \cos b k_b \quad (2-24)$$

で与えられる場合( $t_a \gg t_b$ )、Fermi 面は図2-9のようになる。

このような系に  $z$  軸に平行な磁場  $H$  をかけると Lorentz 力が働き、電子の運動は次式で書かれる。

$$\left. \begin{aligned} \frac{dk_x}{dt} &= -\frac{eH}{\hbar c} v_y(k_y) \\ \frac{dk_y}{dt} &= \frac{eH}{\hbar c} v_x(k_x) \simeq \frac{eH}{\hbar c} \frac{2at_a}{\hbar} \sin ak_x \end{aligned} \right\} \quad (2-25)$$

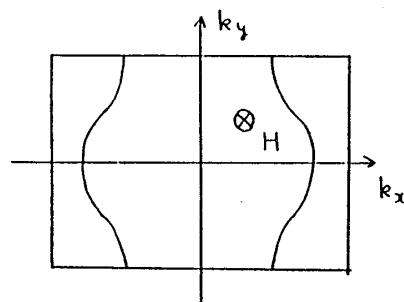


図 2-9

$$\left( \mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \right)$$

緩和近似のもとで伝導率テンソルは

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta} &= -\frac{e^2}{4\pi^3} \tau \int d^3 k \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} v_\beta(0) \int_0^\infty dt v_\alpha(t) \frac{e^{-\frac{t}{\tau}}}{\tau} \\ \frac{d k_\alpha}{d t} &= -\frac{e}{c \hbar} (\mathbf{v} \times \mathbf{H})_\alpha \\ v_\alpha(0) &= \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_\alpha} \end{aligned} \right\} \quad (2-26)$$

で表わされる。さて、高磁場の場合を考えよう。z 方向の伝導度は考えなくてよいので、 $\bar{\sigma}$  は

$$\bar{\sigma} \simeq n e \mu \begin{pmatrix} S & H^{-1} \\ H^{-1} & H^{-2} \end{pmatrix} \quad (2-27)$$

で与えられる。ここで  $S$  は磁場によらない定数である。 $x$  軸、 $y$  軸方向の電流は  $\sigma_{\alpha\beta}$  を用いて、

$$J_x = \sigma_{xx} E_x + \sigma_{xy} E_y, \quad J_y = \sigma_{yx} E_x + \sigma_{yy} E_y$$

と表わせる。いま  $y$  軸方向の電流を  $J_y = 0$  とし、 $x$  軸方向に電流を流す場合を考えると、磁気抵抗  $\rho_{xx}$  は、

$$\rho_{xx} = \frac{1}{\sigma_{xx}} \left[ 1 - \frac{\sigma_{xy} \sigma_{yx}}{\sigma_{xx} \sigma_{yy}} \right]^{-1} \quad (2-28)$$

となり、 $H$  によらない定数となる。つまり、1次元導体では1次元軸方向に磁気抵抗は生じない。一方、 $\rho_{yy}$  は  $H^2$  に比例する。

ところが、 $(\text{TMTSF})_2 \text{ClO}_4$  では、1次元軸 ( $a$  軸) 方向にも磁気抵抗が現われる (図 2-10)。この現象はまだ解決されていないが、ゆらぎ超伝導が関与しているためとして説明されることがある。

もう一つ重要なのは、2次元性を帯びてゆがみの生じた Fermi 面上 ((2.2) 式で  $t_\perp$  が無視できないとき) の開いた軌道に強磁場がかけられると、電子の運動が1次元的になることである。閉じた軌道ではサイクロトロン運動をするが、開いた軌道では  $b$  軸方向には速度が振動するが、 $a$  軸方向にはほとんど変化しない。その結果実空間では電子は  $\frac{4t_b}{\hbar\omega_c} b$  の幅の運動をする。 $\omega_c$  は電子が Brillouin zone を  $k_b$  方向に端から端まで走り抜ける周波数で、

$$\omega_c = \frac{eH}{m_x c} (k_F \cdot b) \quad (2-28)$$

で与えられる。磁場を強くすると、 $\omega_c$ が大きくなり、 $\hbar\omega_c \gg 4t_b$  となると、電子の運動の幅がせばめられ、1本のカラム内に閉じ込められるようになる。

実際  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  では2次元的な性格をもった電子系が磁場のもとで1次元的になり SDW 転移や CDW 転移が生じる。つまり、磁場誘起の相転移が起こる。この場合、磁場が電子のスピンではなく、軌道に影響をおよぼして相転移を起こすわけで、他にあまり例をみない。

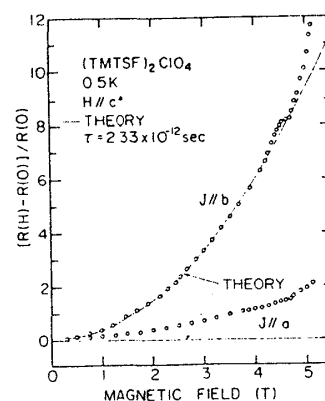


図2-10  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$

### §3 TTF-TCNQ

TTF・TCNQ 塩は、1973年の Heeger らの論文により一気に注目されるようになった。彼らの結果及び主張は以下の3つにまとめられる。

① 有機物でありながら、室温で金属的であり、約60Kで銅に匹敵するような巨大な伝導率が見られる(図1-3)。

② その立ち上がりは、 $\sigma \propto |T - T_c|^{-\frac{3}{2}}$  という形になり、ゆらぎ超伝導による para conductivity がきいた可能性がある。

③ 伝導度のピークの低温側では、Peierls 転移により、絶縁体化する。

②については直ちに反論が起こった。P. W. Anderson は、このような式を適用できるのは  $T_c$  が非常に高い場合に限られることを指摘した。また、Bardeen は Frölich 超伝導の可能性を指摘した。特に  $\sigma$  の立ち上がりが試料の純度に敏感であると主張されたこともそれを支持するものとされた。しかし、多くのグループが  $\sigma$  の2桁に及ぶ急激な立ち上がりを再現しようと実験を行ったが、1桁程度の立ち上りしか再現できなかった。今日では、Heeger らの急激な立ち上りを示した結果は、電極の付け方に問題があったのだろうと言われている。さらに③については格子変調が確認された。これらの議論を通じて、低次元導体研究の幕が明けられたのである。

#### 3-1 電子構造

TTF・TCNQ 塩は、電荷移動塩である。即ち Donar 分子(TTF)Dと Acceptor 分子(TCNQ)Aとの間で



となり、電荷の移動が起こって安定化している。 $\delta$  の測定には、Raman 散乱、XPS (ESCA) も用いられるが、最も精度が高いのは、x 線散乱、中性子散乱による格子変調波数の測定である。つまり、格子変調波数  $2k_F$  の生じる準1次元系では電荷と  $k_F$  との間に  $2k_F a / \pi = \delta$  が成り立つ。TTF・TCNQ では  $\delta = 0.59$  という incommensurate な値が得られている。TTF 分子、TCNQ 分子はそれぞれ1分子当り2個の電子を持っているが、それぞれ  $+0.59, -0.59$  の電荷を授受し、TTF band は hole 的に、TCNQ band は electron 的になる。

ではバンド幅はどのようになっているだろうか。表3-1に種々の測定法によるバンド幅 ( $W$ ) を示す。値はほぼ  $0.5 \text{ eV}$  と見積もられ、その結果鎖内 transfer energy  $t_{\parallel} (=W/4)$  は  $0.1 \text{ eV}$  程度と求まる。バンド幅が  $0.5 \text{ eV}$  というのは一般の金属に比べ非常に狭い。このことから tight binding 近似が悪くないことがわかる。バンド幅が狭いことに関係してもう1つ気を付けなくてはならないことは、室温における Fermi 面のぼけである。TTF-TCNQ について Fermi エネルギーを計算すると、

$$E_F = 0.5 \times \frac{0.59}{2} \sim 0.1 \text{ eV} \sim 1000 \text{ K} \quad (3-2)$$

となり、 $\sim 300 \text{ K}$  では Fermi 面はかなりぼけていると考えなければならず、一般の金属のように  $0 \text{ K}$  での Fermi 面を想定することは妥当でない。

さて、TTF-TCNQ の場合 a 軸、b 軸、c 軸方向の transfer energy をそれぞれ  $t_a$ ,  $t_b$ ,  $t_c$  とすると、様々な実験結果から、

$$\frac{t_a}{t_b} \sim 10^{-2}, \quad \frac{t_c}{t_b} \sim 10^{-1} \quad (3-3)$$

と見積られている。(b 軸が一次元軸である) Berlinskii らは拡張 Hückel 法によりバンド計算を行い、 $t_c \sim 0.01 \text{ eV}$ ,  $t_a \sim 0.003 \text{ eV}$  を得た。バンドについての精密な計算は以後行なわれていないが、図3-1に示すようなものであろうと言われている。横軸はb軸方向の波数である。TCNQ・TTF の分散曲線が交差するところでは、鎖間相互作用により分離がおこる。

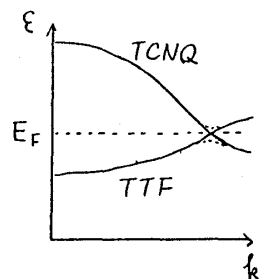


図 3-1

### 3-2 準一次元電子系としての TTF-TCNQ

TTF-TCNQ の一次元性をチェックしてみよう。

#### (1) 光スペクトル

偏光を用いて、電場が一次元軸に①平行である場合と②垂直である場合での光反射の測定が行なわれている。①では光反射に金属電子による plasma edge が観測されたが、②では周波数依存性のないスペクトルが得られた(図3-2)。

## (2) 伝導度(図3-3)

一次元方向およびそれに垂直な方向の平均自由行路長( $l_{\parallel}$ ,  $l_{\perp}$ )は, tight binding 近似の場合,

$$l = v_F \tau = \frac{\sigma \pi \hbar}{2 N e^2 a} \quad (3-4)$$

で与えられる。 $a$  は格子定数。実験データから、室温付近の値として、一次元方向では  $l_{\parallel} > a_{\parallel}$ , 垂直方向では  $l_{\perp} \simeq 10^{-3} a_{\perp}$  を得る。すなわち、平行方向には電子が coherent に流れているのに対し、垂直方向には拡散的な伝導が起こっている。

## (3) 熱起電力(図3-4)

一次元方向には、温度に比例する金属特有の熱起電力があるのに対し、垂直方向ではかなりずれる。

## (4) X線散乱(中性子散乱)

X線(中性子)により、CDWを特徴づける波数  $2k_F$  の格子歪  $\epsilon$  が観測できる。TTF-TCNQは52Kで金属・非金属転移をおこすが、52K以上では、1次元特有の diffuse 散乱が現れる。3次元的な秩序があれば回折像は点になるわけだが、1次元方向にのみ周期性がある場合、その方向に垂直な方向の散乱ベクトルの成分は関係しないため、回折像は面状になり、それを平板状フィルムで観測するときには線状の像になる。

以上、1次元性を示す性質をいくつか挙げた。この1次元性はどの程度完全なのだろうか。完全な1次元系では、相転移が起こらないことが知られている。しかし、TTF-TCNQは金属・非金属転移を起し、非金属領域では、3

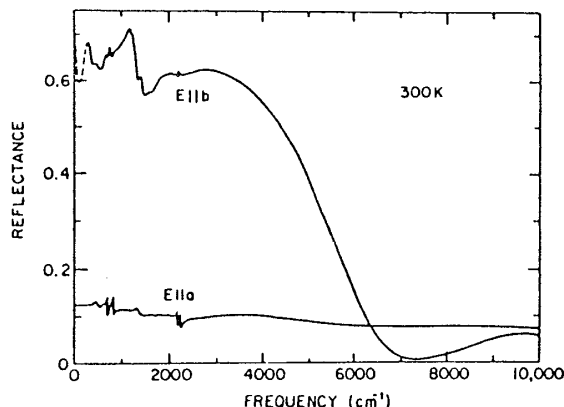


図 3-2

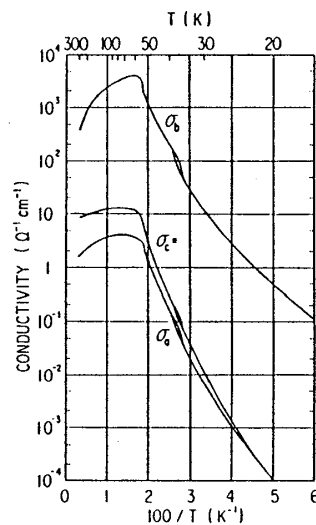


図 3-3

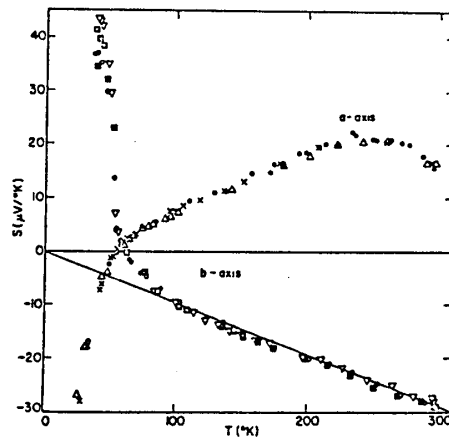


図 3-4

次元秩序を持つ超格子構造が出現する（前記の線状の diffuse 散乱が消え、スポットが現れる）。つまり TTF-TCNQ では chain 間の相互作用は無視できず、物性にそれなりの寄与をしている。

### 3-3 CDW 現象

TTF-TCNQ は準一次元的導体である。それに加え、強い電子格子相互作用があれば、2 章で述べたような CDW あるいは Frölich 超伝導が存在するはずである。分子間の transfer energy は積層された分子間の距離とともに指数的に変化するため分子間のわずかな変化が電子構造に大きな影響をおよぼし、電子と格子の間に強い相互作用が生ずる。

TTF-TCNQ には CDW とともに、単粒子的な励起も存在し、それぞれがほぼ同じ程度で伝導に寄与している。CDW は、格子と結合した集団的なモードであるため有効質量  $M$  が大きい。また gap を伴いながら並進運動するため、散乱時間  $\tau_c$  はピン止めされない限り非常に長い。単粒子的な Bloch 電子では、有効質量  $m^*$  が小さく、散乱時間  $\tau_{sp}$  が短いことと対照的である。ただ、CDW が荷電不純物格子欠陥、鎖間相互作用などにより、容易にピン止めされることは、注意しておこう。このピン止めされやすい性質に関連して、CDW の存在を実感できる実験がある。つまり、非常にきれいな試料に放射線で損傷を与えていくと、巨大伝導率が消失することが知られている。

さて、CDW と Bloch 電子の伝導度への寄与を見るために、伝導度の周波数依存性を取りあげよう。§2 の図 2-6 はピン止めがないとしたときの周波数依存性である。 $\omega = 0$  付近の巨大伝導率は CDW の寄与によるもので、その幅は  $\tau_c^{-1}$  を与える。また、 $E_g$  は光学的に観測されるギャップである。高エネルギー側には Drude tail が見られる。これは Bloch 電子によるもので、 $1/\omega^2 \tau_{sp}^2$  で変化する。これは CDW と Bloch 電子が混在しているという立場に立った見方である。Frölich mode の  $\omega = 0$  での伝導度は

$$\sigma_F(0) = Ne^2 \tau_c / M^* \quad (3-5)$$

で与えられる。 $M^*$  と  $\tau_c$  を見積った値として、 $M^* \sim 300 m^*$ 、 $\tau_c^{-1} \lesssim 10^{11} s^{-1}$  が与えられている。

これを実験結果と比較してみよう。図 3-5 は遠赤外のデータである。4.2K での  $80 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークはピン止めによっておきるピークとされている。温度が高くなると、熱じょう乱により、このピークは見えにくくなる。図 3-6 はより高い周波数領域のもので、0.1eV 付近にピークがあり、これがエネルギーギャップに対応する。Drude tail から  $\tau_{sp}$  を評価でき

表 3-1

方 法	bandwidth
Electron Energy Loss Spectroscopy	0.75 eV
Plasma Dispersion	$0.5 \pm 0.1$ eV
熱 電 能	$\sim 0.5$ eV
帯 磁 率	$\sim 0.5$ eV

る。更に注目したいのは 320K のデータで、ここでもエネルギーギャップらしいものが現われている。TTF-TCNQ は 52K で金属-非金属転移を起こすので、320K でギャップが見えるのは、おかしい。これは次の節で述べるように、CDW が高温でも形成されているためとして説明されている。次に直流伝導度をみてみよう。直流伝導度の特徴として、①格子欠陥に非常に敏感である。0.1% 程度の欠陥で、CDW によると思われる伝導率は完全に消失する。

②異方性を持つ。即ち、鎖内に流れる電子は長い平均自由行程を持つのに対し、鎖間では hopping による伝導である。Bloch 電子をとりあげてこのような導電機構をもとに鎖に平行方向と垂直方向の伝導度（それぞれ  $\sigma_{\parallel}$ ,  $\sigma_{\perp}$  とする）の比を見積ると、鎖間 transfer の大きさを  $t_{\perp}$ , 鎖間距離を  $a_{\perp}$  とし、

$$\frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel}} = \begin{cases} \frac{2a_{\perp}^2 t_{\perp}^2}{\hbar^2 v_F^2} & (\text{金属領域}) \\ \frac{2m^* a_{\perp}^2 t_{\perp}}{\hbar^2 kT} & (\text{非金属領域}) \end{cases} \quad (3-6)$$

となる。金属領域では、右辺は物質定数であるから、 $\sigma_{\perp}$  と  $\sigma_{\parallel}$  は温度に関して平行に変化し

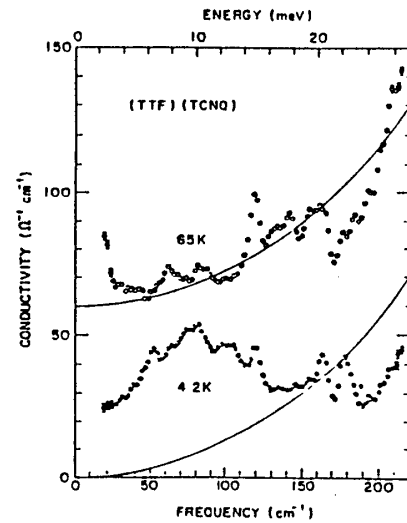


図 3-5

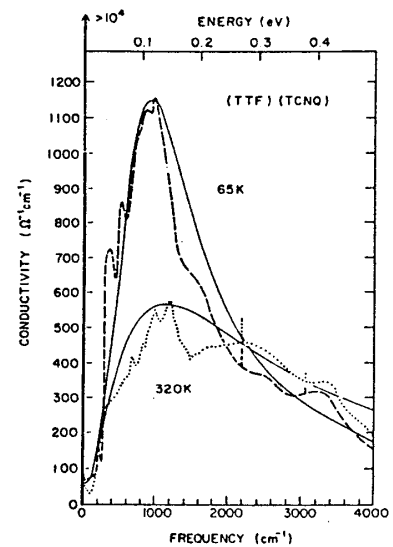


図 3-6



なければならないが、図3-3からわかるように、平行からはずれている。これは3-5式では、Bloch 電子しか考慮されていないためであって、CDWの存在を裏付ける証拠となっている。TMTTF-TCNQ(TTF-TCNQの類似物)での実験結果は  $\sigma_{\parallel} \propto T^{2.3}$ ,  $\sigma_{\perp} \propto T^{1.5}$  であり、これから伝導度の20%余りをCDWが受けもっていると推定されている。

③圧力効果が存在する。CDWが欠陥によりピン止めされやすいことはすでに述べたが、もう一つ、commensurate locking というものによってもピン止めされる。即ち、CDW が格子と incommensurate であるならば、CDWの感じる格子ポテンシャルは格子との位置関係に関わらず一定であり、自由に動きうる。ところが commensurate であると、エネルギーが最小となる位置が決まり、自由な並進運動ができなくなる。つまりピン止めがおきる。1次元系では、CDWの波数を  $\lambda_s$  とすれば、 $2\pi/\lambda_s = 2k_F$  という関係が成り立つ。簡単な tight binding band を考えると、 $2k_F = \pi f/a$  ( $f$  はバンドの詰り具合、 $0 \leq f \leq 1$ ) である。電荷移動度を  $\delta$  とすると、 $\delta/2 = f$ 。よって  $\lambda_s = 4a/\delta$  となる。X線回析による格子変調の観測によって  $\delta$  の圧力  $P$  による変化を見ることができる(図3-7)。室温常圧では  $\delta = 0.59$  であったものが、圧力とともに  $\delta$  は増し、15kbar で  $\delta = \frac{1}{3}$  に落ちつく。ここで commensurate locking が起きる。電気伝導の圧力変化は図3-8に示してある。予想通り低温では、20kbar 付近で大きく  $\sigma$  が落ちている。commensurate locking のためである。この結果は、最も直接的にCDWの存在を証明している。

### 3-4 相転移

TTF-TCNQは52Kで金属-非金属転移をする。伝導度の温度変化を図3-3に示す。非金属領域の活性化エネルギーは温度と共に変り、

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta(T)/T) \quad (3-7)$$

となるが、 $T \rightarrow 0$  のとき  $\Delta(0) \sim 200\text{K}$  となる。次に磁化率のM-NM転移前後の変化をみてみよう(図3-9)。通常、半導体では自由スピンの数に応じた値が現われ、金属では温度

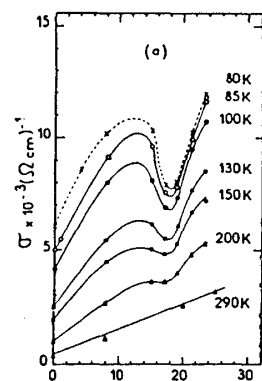
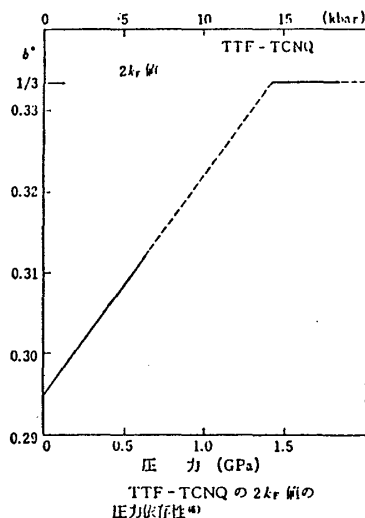


図3-7 「1次元電気伝導体」から

図3-8

依存性のない Pauli 常磁性が現われる。図 3-8 の半導体側は、

$$\chi \propto \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) \quad (3-8)$$

と書ける。しかし高温側金属領域でも相当の温度変化がある。この説明には、今までの議論に入っていない、電子—電子相関 (Coulomb 相互作用) を考慮に入れる必要があるとされている。

注目すべきは、図 3-6 に示したように、 $T > 52$  K の金属領域でも、エネルギーギャップが存在することである。これから CDW は室温以上の温度で形成されていると考えられる。この CDW は高温ではゆらいでいる。温度が下がるにつれ鎖間相互作用の効果が現われ、CDW 同士が 3 次的に lock しあって動かなくなる。高温でのギャップは擬ギャップ (pseudo gap) と呼ばれる。この様子を模式的に書くと図 3-10 のようになる。CDW が現れる温度は、光学ギャップの値から、 $T_p = 450$  K 程度となる ( $E_g = 3.5 kT_p$ )。

$C^{13}$ -NMR による Knight shift の測定や ESR の測定により、TTF, TCNQ の磁化率を分離して測定することができる。その温度変化は図 3-11 のようになり、異常が起こる温度が TCNQ と TTF では異なる。また、それぞれの鎖のエネルギーギャップが求まり、 $\Delta_{TCNQ} \sim 420$  K,  $\Delta_{TTF} \sim 125$  K となる。このように、TTF 鎖と TCNQ 鎖は別個の挙動を示すので、物性を精密に考えるときには、2-Band 系ということを念頭に置く必要がある。

52 K 以下で CDW の locking をおこさせる鎖間相互作用は電子密度波の

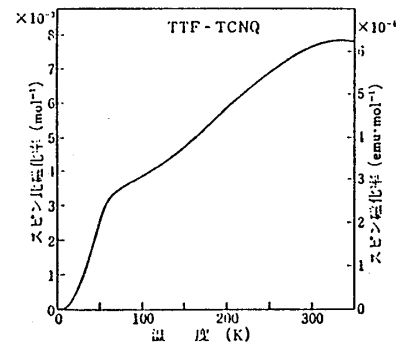


図 3-9 「一次元電気導体」より

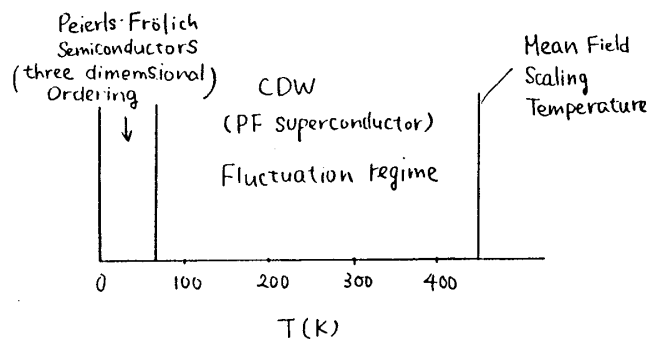


図 3-10

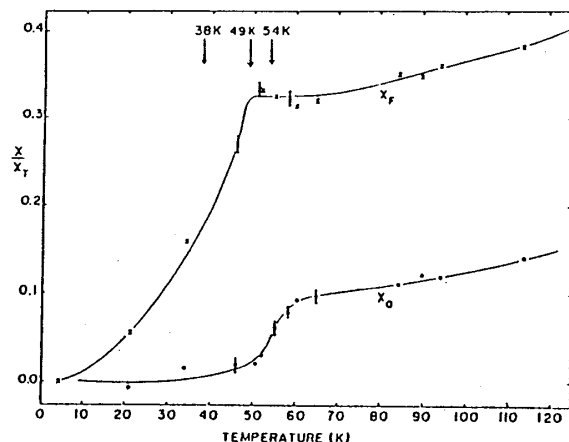


図 3-11

間の Coulomb 相互作用に他ならない。最近接鎖間では、CDW の位相が  $180^\circ$  ずれるとき、最もエネルギーが小さくなる。X 線回折に現われる、超格子構造は、これによって説明される。

### 3-5 クーロン相互作用

前節までは、電子格子相互作用を中心に考え、電子-電子相関は無視してきた。しかし 1 次元系では、screening が生じにくいと考えられており、本当に Coulomb 相互作用を無視してよかったのかを考えてみる必要がある。

Heeger らは、1 次元系ではあっても、各分子は一定の広がりをもっており、その中で電子がお互いに離れた位置をとることができるため、on site Coulomb の効果は弱められると主張している。実際、Knight Shift の測定結果から Korringa の関係

$$K^2 T_1 T = \text{一定} \quad (3-9)$$

が成り立っていることを示した。これは Screening がよく効いた系で成立することが知られており、TTF-TCNQ では電子相関は余り気にしなくてよいことになる。

しかし Jerome らは 3-9 式が広い周波数領域にわたっては成立していないことを示し、核スピン緩和から、Coulomb 相互作用とバンド幅  $4t_{||}$  の比を

$$U/4t_{||} \simeq 0.8 \sim 1 \quad (3-10)$$

と見積り、Coulomb 相互作用は無視できないと主張している。

さらに、TTF-TCNQ において  $\lambda_1 = \frac{2\pi}{2k_F}$  と共に  $\lambda_2 = \frac{2\pi}{4k_F}$  という 2 種類の独立した CDW が観測されている。 $\lambda_1$  と  $\lambda_2$  では温度依存性が異なるので、 $\lambda_2$  を  $\lambda_1$  の高調波とみることはできない。 $\lambda_2$  の CDW が現れる原因として、

$$U/4t_{||} > 1 \quad (3-11)$$

をとり上げることができる。つまり on Site Coulomb が強くなれば、1 つの site に 1 つの電子しかのらなくなるので、もとの波数の 2 倍の変調がおこる。

更に前節に述べたように、 $\chi$  の金属領域での温度依存性を説明するためにも  $U \sim 4t_{||}$  となる必要がある。on site Coulomb を考慮した Hubbard model によれば、 $\chi$  をパウリの磁化率として

$$\chi = \frac{\chi_p}{1 - U/4t_{||}} \quad (3-12)$$

で与えられる。この式と実験結果を合わせるためにはやはり  $U$  がバンド幅程度でなければならない。

## § 4 TMTSF 塩

TMTSF 塩は合成者の名をとって Bechard 塩とも呼ばれる。TTF-TCNQ は電荷移動度  $\delta$  が incommensurate であるため金属的になるとみられていた。ところが TMTSF 塩は  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  という化学式をもち、 $\text{X}^-$  は 1 価の anion ( $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  など) であるため  $\delta = 0.5$  となるにもかかわらず金属的になる。TTF・TCNQ でなされた議論がそのまま適用できなかったのは、TMTSF 塩が 2 次元的な性質を持っているためである。

この物質では有機導体で初めての超伝導体が発見された。発見当初、観測された超伝導領域の高温側に、高い  $T_c$  を持ったゆらぎ状態の超伝導があるとされたことをめぐって、活発な議論がかわされた。現在では、それについては否定的な結論が出されている。しかし、すべての挙動について説明がつけられたわけではなく、いくつかの未解決の問題が残されている。

## 4-1 結晶構造

TMTSF 塩は、平板状の TMTSF 分子とアニオンとの組み合わせによってできている。TMTSF 分子は図 1-1 でみた構造をしており、TTF の誘導体である。anion としては、対称中心を持つ正八面体の  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{TaF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$  や対称中心をもたない正四面体の  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$  平板状の  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SCN}^-$ , その他の  $\text{FSO}_3^-$  などが入る。アニオンの対称中心の有無によって後に述べるアニオンの秩序がおきるかどうかが決まる。また、X が変わっても結晶内の分子の配列はいずれもよく似ており、X の占める容積などが異なるにすぎない。結晶は trigonal で P1 symmetry を持つ。

TTF・TCNQ に似て、カラム内には、カラム間よりはるかに強い  $\pi$  電子の重なりがあり、その結果、カラムに沿って高い伝導性がみられる。しかし、Se-Se 間の距離を短い方より並べるとカラム内で 3.874, 3.934, 3.964, 4.021 Å, カラム間で 3.778, 3.865, 4.192 Å となりカラム間の方が短い。つまり、カラム間にも Se-Se の network が形成されていると考えられる。それにもかかわらず、カラム内の伝導性が高いのは、Se-Se 対の数がカラム間に比べ多いためである。以上のことから、カラム方向に準 1 次元的ではあるが 2 次元的な network に基く性質も無視できない。アニオンを連ねる方向 (c 軸方向) にはよく分離されている。

電荷移動  $\delta$  は 0.5 であり、commensurate である。TMTSF 分子 2 枚あたり 1 個電子が抜けるわけだから、バンドを考えると図 4-1 のようになる。分子の stacking が 2 枚周期であるため、バンドは 2 つに割れており、half filled バンドとなっている。

バンド計算は extended Hückel により、§ 2 で説明したものが得られている。通常は最も

簡単化したもの。

$$E = -2t_a \cos(k_a a) - 2t_b \cos(k_b b) \quad (4-1)$$

をもとに考察する。プラズマ端のデータから、 $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$  で  $t_a = 0.25 \text{ eV}$ ,  $t_b = 20 \text{ meV}$  という値が得られている。

TMTSF 塩では TTF・TCNQ と異なり、 $a$  軸が伝導軸である。

図 4-2 に示すプラズマ反射のデータによれば  $E \parallel a$  のプラズマ

端は室温から見えているのに対し、 $E \parallel b$  のプラズマ端は 25K でやっと見える。これは、高温では熱じょう乱によって小さな  $t_a$  が効かなくさされているためである。つまり

TMTSF 塩は、高温で 1 次元的金属、低温では 2 次元的になる。

#### 4-2 電気伝導

電荷移動度を 0.5 として荷電担体の濃度を求めると、 $1.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  となる。室温の光学スペクトルより求めた緩和時間  $\tau_{\text{op}}$  は  $3 \times 10^{-15}$  秒とみつめることができ、 $m^* \simeq m$  とすると、

$\sigma = ne\tau/m$  は  $10^3 \text{ s/cm}$  となり、実験値 500 ~ 600 s/cm とよく一致する。しかし温度が下ると大きくくいちがう。 $T = 25 \text{ K}$  では  $\tau_{\text{op}}$  は

$10^{-14}$  秒となるのに対し、直流伝導度から  $\tau_{\text{DC}}$  を求めると  $10^{-13}$  秒となる。さらに遠赤外域の伝導率は 2K,  $200 \text{ cm}^{-1}$  で、 $\sigma \sim 2500 \text{ s/cm}$  程度にとどまり、これと比較しても、直流伝導度が異常に大きくなることがわかる。

次に、異方性をみてみよう。

$$\sigma_a/\sigma_b = (at_a/bt_b)^2 \quad (4-2)$$

ここで  $a$  は 2 枚周期を無視した  $a$  方向の格子定数で  $3.6 \text{ \AA}$ ,  $b$  は  $7.7 \text{ \AA}$ 。  $\sigma_a/\sigma_b \geq 25$  より、 $t_a/t_b$  を求めると  $t_a/t_b \geq 10$  となる。 $c$  軸方向は、アニオンにより分離されているので  $t_b/t_c \simeq 15 \sim 30$  となる。これらをまとめると、 $t_a : t_b^* : t_c^* \simeq 10 : 1 : 1/30$  となる。 $t_b$

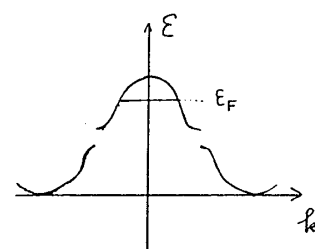


図 4-1

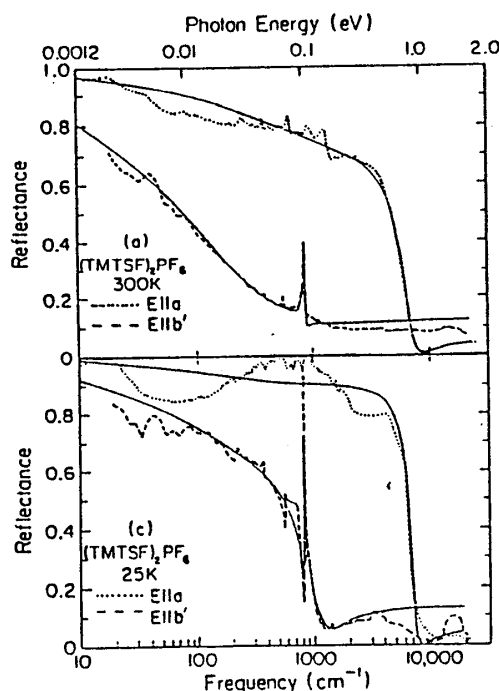


図 4-2

が  $t_c$  に比べ無視できないため、Fermi 面は warping を起こす (図 4-3)。ここで、図中の波数ベクトル  $Q$  で nesting を起こす可能性がでてくる。

#### 4-3 相 図

1979 年末 Jerome らは  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  に圧力をかけると、金属・非金属 (M-NM) 転位点  $T_{\text{MI}}$  は低温にシフトしていき、ついに超伝導となることを見出した。これを相図にかくと、図 4-4 のようになる ( $\text{AsF}_6$  の場合)。超伝導は 3 次元的な BCS 超伝導。絶縁体の部分は、スピンの反強磁性的に向いたスピン密度波 (SDW) 状態、金属の部分は普通の金属と考えられている。SDW が形成されていることは磁化率に異方性があることから明らかにされた。図 4-5 のように温度を下げていくと、 $H \parallel b$  では  $\chi$  が下がるのに対し、 $H \parallel a$ ,  $H \parallel c$  では上がっている。また、 $H \parallel b$  でも高い磁場をかけると、 $H \parallel a$  などと同じ磁場依存性がでてくる。これらの結果は、 $b$  軸方向にスピンが反強磁性的に整列しているとする、説明がつく。実際、反強磁性共鳴もみついている。最近の proton の NMR の線幅の精密な測定から SDW に寄与する電子の割合は  $8.5 \pm 2\%$  とみられている。また、Se の NMR 信号が 12K 以下で消失することも SDW ができていることを裏付けている。つまり、SDW ができることにより局所磁場が inhomogeneous になったため線幅が広がって検出できなくなる。アニオン  $\text{AsF}_6^-$  は正八面体であったが、他の正八面体のアニオンから成る塩も同様なふるまいを示す。表 4-1 にアニオンによる物性の違いがまとめられている。

八面体以外のアニオンで超伝導を示す

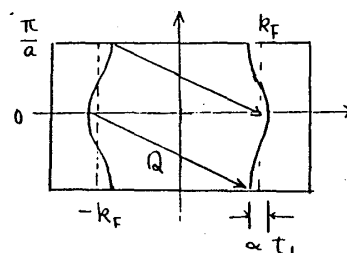
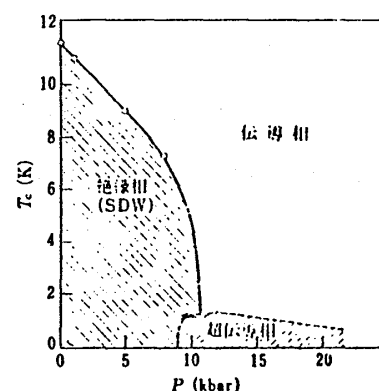


図 4-3



(TMTSF) $_2$ AsF $_6$  の  $P$ - $T$  相図<sup>17)</sup>.

図 4-4 (TMTSF) $_2$ AsF $_6$   
「化学総説」42 より

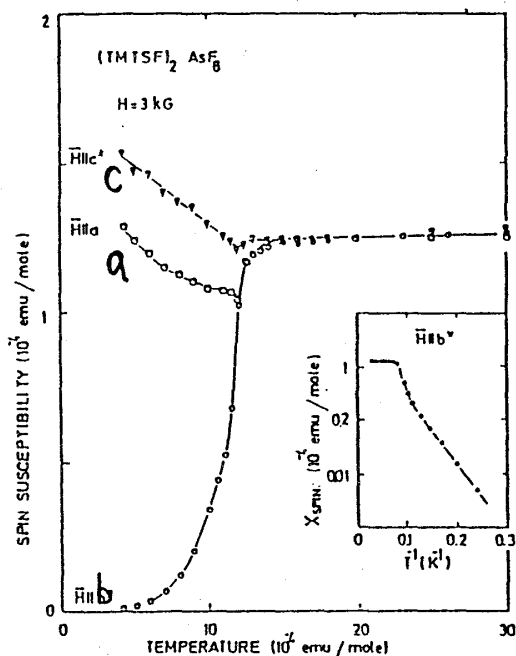


図 4-5

表 4-1

塩の種類 (X)	対称性	$T_{OD}(K)$	$Q$	$\sigma$ の異常	$T_{SDW}(K)$	$T_c(K)$	$P_c(kbar)$
$PF_6$	八面体				12	1.4	6.3
$AsF_6$	八面体				12	1.4	9.3
$SbF_6$	八面体				17	0.38	10.5
$TaF_6$	八面体				?	1.35	<11
$NbF_6$	八面体				12	—	
$ClO_4$	四面体	24	(0, 1, 0)	微小	—	1.4	0
$ReO_4$	四面体	176	(1, 1, 1)	MI	—	1.2	9.3
$BF_4$	四面体	40	?	MI			
$BrO_4$	四面体	~250	(1, 1, 1)	MI			
$NO_3$	三角形	41	(1, 0, 0)	小			
		12	?	MI			
$H_2F_7$	V字形	63	(1, 1, 1)?	?			
$FSO_3$	なし	87.5	(1, 1, 1)	MI		>3	6

陰イオンの対称性, その秩序無秩序転移点  $T_{OD}$ , 秩序の持つ波数ベクトル  $Q$ , 秩序化に伴う電気伝導度  $\sigma$  の異常, 超伝導転移温度  $T_c$ , 超伝導の現われる臨界圧力  $P_c$  および文献を示す。  
 $Q$  は結晶の本当の逆格子ベクトル  $a^*, b^*, c^*$  を単位とする。MI は金属絶縁体転移を表わす。

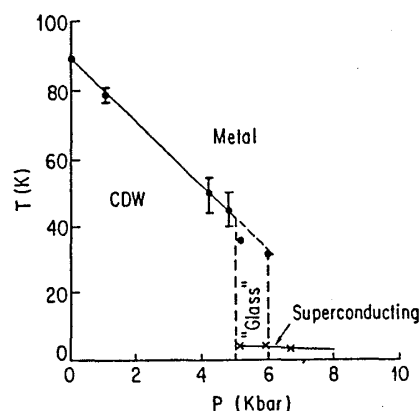
TMTSF 塩を作るのは  $ClO_4^-$ ,  $ReO_4^-$ ,  $FSO_3^-$  である。これらは多少様子が異なる。まず,  $FSO_3^-$  は対称性が低く, 双極子モーメントを持っている。相図は図 4-6 のように絶縁体領域は CDW になっているらしい。これは磁化率の温度依存性に異方性がないことから, 結論される。glassy 領域とは, 温度を下げるに従い, 抵抗は増大するのに起電力はあまり変化しないところを指している。また, ある温度以下でアニオンの向きが秩序化する。表 4-1 中の  $T_{OD}$  がこの転移温度,  $Q$  が秩序の持つ波数ベクトルである。 $FSO_3$  の超伝導状態では, 完全な反磁性状態にはなっていないで, フィラメント状の超伝導領域が形成されているらしい。

次に  $ClO_4$  塩は, 常圧下で超伝導になる。しかし, 試料の冷却速度により, 超伝導になったり, SDW

になったりするという特異な性質を持つ。図 4-7 は抵抗の温度依存性が冷却速度により異なることを示している。 $ClO_4^-$  も対称中心がないため, 秩序—無秩序転移を示す。

$T_{OD}$  は 24K となるが急冷した場合は無秩序のまま絶縁物状態になってしまう。徐冷した場合は秩序化する。中間の速さで冷却した場合は, 秩序がある部分とない部分が混在する。これらは X 線散乱の強度の温度変化からも確かめられている。このアニオンの秩序の有無が超伝導と SDW とを分ける原因になっている。

絶縁体状態となると, 温度が下がるとともに抵抗が上がるが, その様子から活性化エネルギー

図 4-6 (TMTSF)<sub>2</sub>FSO<sub>4</sub>



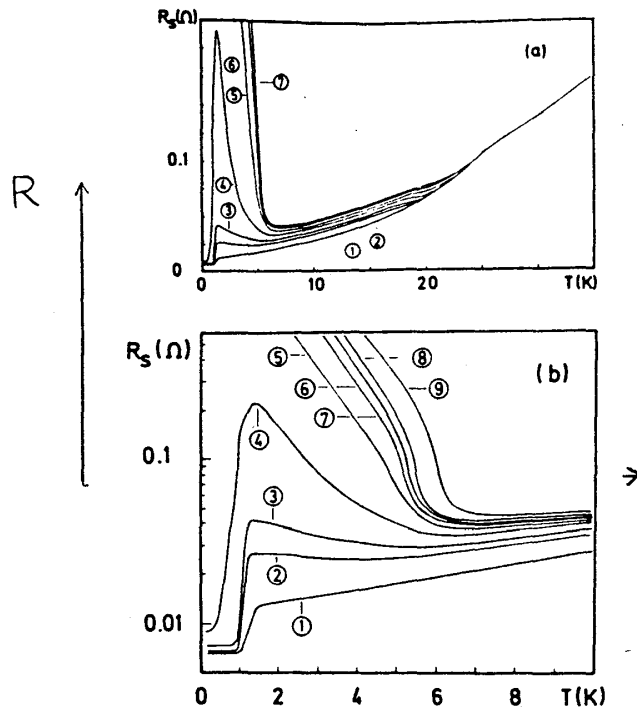


図 4-7

一を求めることができる。つまり  $R_0$  を抵抗の最小値として、

$$\Delta(T) = k_B T \ln(R/R_0) \quad (4-3)$$

から  $\Delta(0) = 11\text{K}$  を得る。すると、 $2\Delta(0)/k_B T_{\text{SDW}} = 3.64$  となり、( $T_{\text{SDW}}$  は SDW が生ずる転移温度で  $6.05\text{K}$ )、平均場近似により計算した値  $3.52$  とよい一致を示す。絶縁体状態が SDW であることは、やはり NMR の測定からわかる。つまり線幅が広がったり、強度が落ちたり、また、転移点付近で緩和時間が非常に長くなったりする。今もって大きな疑問とされているのは磁気的な異方性と結晶軸の関係が複雑なことである。徐冷した場合は、磁化率  $\chi$  のテンソルの主軸は TMTSF の軸とあい、異方性は分子の反磁性によって説明できる。ところが急冷した場合、反強磁性の容易軸は分子面より  $43^\circ$ 、分子の長い方の軸から  $73^\circ$  というふうに奇妙な方向に向いている。反強磁性共鳴の実験によってもこのことが確かめられている。

さて、なぜアニオンの秩序がおきると超伝導になり、無秩序だと SDW になるのだろうか。また他のアニオンの場合では、なぜ圧力をかけていくと SDW が消え、超伝導状態になるのだろうか。圧力を加えると格子定数が減少し、transfer energy  $t_b$  が増加し、Fermi 面の nesting が起こりにくくなる。すると nesting による不安定性が消え SDW 状態になりにくくなる。SDW が消えると、それと拮抗していた超伝導が現われるとするのが有力な考え方で

ある。 $\text{ClO}_4$  塩が常圧で超伝導を示すのは、SDWにならないような  $t_b$  の値を持っているからであろう。ところがアニオンが無秩序だと、それにより  $t_b$  の値が減少する。 $t_b$  が減少すると nesting が起きやすくなるわけで、SDW が出現しやすくなる。この他にも g-ology にのっとった議論もあるが、ここでは省略する。

#### 4-4 超伝導

$(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  の詳細な研究により、超伝導状態が次第に明らかにされてきた。まず Fournel らによって、トンネル接合による測定から  $2\Delta \approx$  数 10 K となることが報告され、実際の転移温度  $T_c = 1.4 \text{ K}$  から期待される  $2\Delta$  よりもずっと大きいことが指摘された。また、熱伝導度は 60 K 付近から減少しはじめ、磁場をかけるとその減少が少なくなるという結果が得られ、超伝導による熱伝導度の低下と結びつけて議論された。さらに、赤外吸収をみると  $29 \text{ cm}^{-1}$  付近に吸収の peak がみられ、それが磁場により変るため超伝導電子対を破壊することによる吸収と解釈された。加えて、前節に述べたように、 $\tau_{\text{op}} \ll \tau_{\text{DC}}$  であること、磁場抵抗が大きいことなどの異常があった。Jerome らはこれらすべてを説明するものとして、高温で超伝導転移が生じているが、準 1 次元的であるためにゆらぎ状態にあるのだと主張した。

しかし、上の主張は広く受け入れられるには至っていない。それは、その根拠となる実験のうち、トンネル効果実験、熱伝導、赤外吸収のいずれもが再現されなかったからである。電総研でのトンネル接合による実験を図 4-8 に示す。 $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  では冷却速度によって

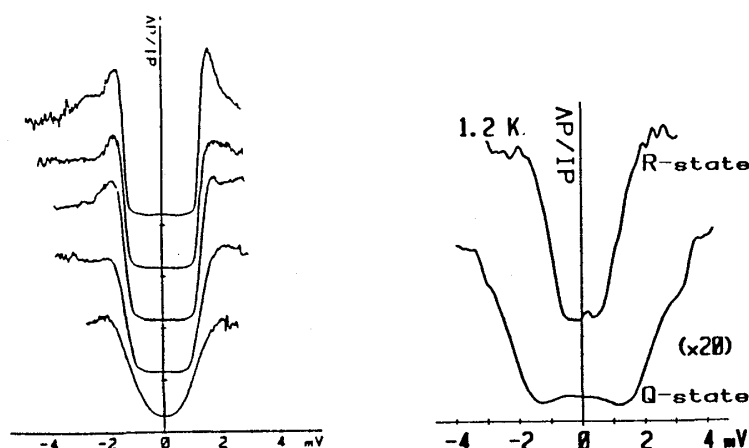


図 4-8

低温での電子状態が変わって、これに対応するトンネル接合特性も変る。超伝導を実現する条件を満たしたときには BCS の関係式  $2\Delta = 3.5 kT_c$  とよく合う結果が得られている。

$(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  の超伝導は第 2 種の超伝導である。下部臨界磁場  $H_{c1}$  には異方性があり、

$H_{c1} = 0.2 \text{ Oe } (H \parallel a), 1.0 \text{ Oe } (H \parallel b^*), 10 \text{ Oe } (H \parallel c^*)$  となっている。上部臨界磁場のデータは図5-4bに示されている。また Meissner 効果の測定により, bulk の超伝導状態になっていることがわかっている。

#### 4-5 磁場誘起相転移

磁場により誘起される金属-絶縁体転移はよく知られているが, その殆んどは電子スピンの効果によるものである。ところが, TMTSF 塩での転移は電子の軌道に及ぼす効果によるものである。

図4-9に相図を示す。magnetic になっていることは, NMR によって semimetal になっていることは Hall 係数から導かれる電子数が減ることによって確められている。超伝導の機構を理解するためには, 正常金属状態での Fermi 面の構造を知ることが重要である。そのため, Shubnikov-de-Haas 効果の実験が行なわれ, 磁場による量子振動らしきものが見出された(図4-10)。ところが, TMTSF 塩の Fermi 面は開いているために cyclotron 運動はおこらず, 通常の金属にみられる量子振動は生じないはずである。また, この実験結果自体にも幾つか理解し難い点があった。即ち①  $H_c \simeq 4 \text{ T}$  以上の高磁場において現れる, つまり磁場にしきい値がある。②振動周期から求まる Fermi 面の面積が Brillouin zone の1%程度である。③  $1/H$  の周期は,  $c^*$  軸からの傾きを  $\theta$  とすると  $\cos \theta$  に比例する。以上は,  $\text{PF}_6$  塩の場合であったが,  $\text{ClO}_4$  塩の場合はそれに加えて, ④  $1/H$  の周期もはっきりしない。⑤磁場によりヒステリシスがみられる(図4-11)といった異常がみられた。

これに関連して行なわれた Hall 効果の実験では, 抵抗のステップ状変化に対応して, Hall 係数にもステップ状変化がみられた(図4-12)。これは, 2次元電子系 MOS にみられる量子ホール効果(QHE)を連想させるものであった。しかし, 以下の点で QHE とは異なる。

- ① 周期が一定せず, 温度と共に変る。
- ② plateau は  $H$  と共に linear には増えていかない。
- ③ plateau より落込みがない。
- ④  $x$  軸方向の抵抗がゼロとならない。

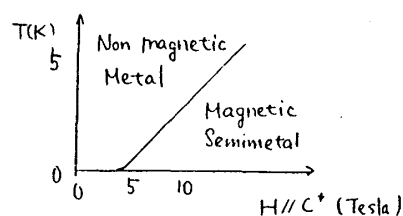


図 4-9

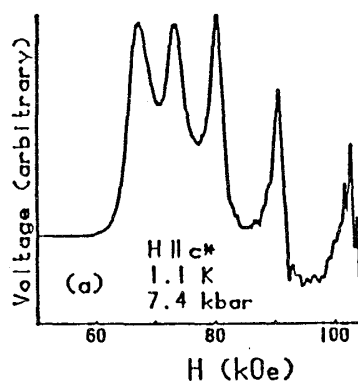


図4-10  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$

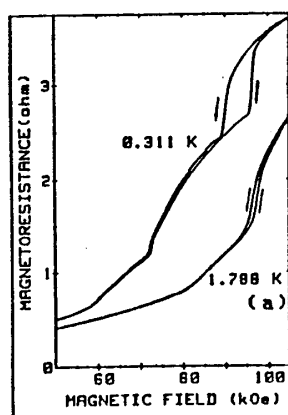
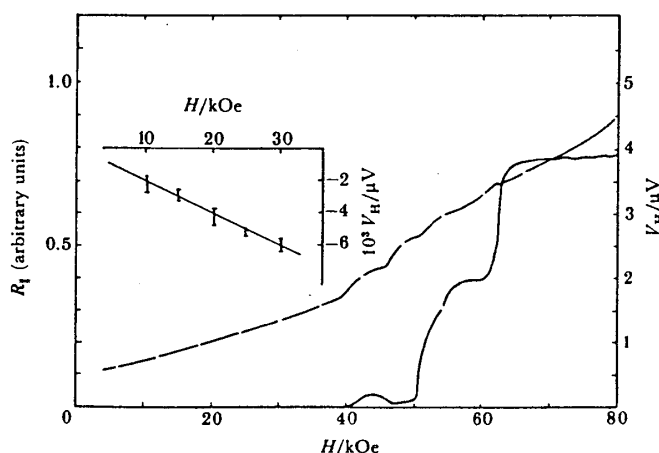
図 4-11 (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>

図 4-12

さらに最近、磁化  $M$  もステップ状の変化をみせることがわかった。以上の実験結果は、磁場により相転移がおきていることを示唆している。最も単純なモデルとしては、2次元Fermi面上の open orbit に磁場がかけられると、電子の運動が1次元的になってゆき、SDW あるいは CDW に対して不安定となるため相転移がおきる、というものがある。しかし、これだけでは相転移が何回もおきることの説明がつかない。

Gorkov は簡単化した tight binding band をもとにした磁化率の厳密解を求めた。それによると波数  $Q$  の周期磁場に対する帯磁率は

$$\chi(Q) = \chi_0(Q) / [1 - I \chi_0(Q)] \quad (4-4)$$

となる。 $I$  は、電子間にはたらく on-site 型クーロン相互作用の相互作用定数、 $\chi_0(Q)$  は Bessel fn. で書けて、

$$\chi_0(Q) \simeq \frac{T}{v_b c} \int_0^\infty J_0 \left[ \frac{4c t_b'^*}{v e H b} \sin \left( \frac{b e H}{c} x \right) \right] \frac{2\pi T dx}{v \sinh(2\pi \tau x / v)} \quad (4-5)$$

である。この積分が  $T \rightarrow 0$  で発散すると、 $\chi(Q)$  は1次元系の SDW 不安定性をもつ。 $t_b'^* = 0$  ならば、この発散が生じるが、 $t_b'^* \neq 0$  でも  $H$  が大きくなると発散する。このため、強磁場下で相転移がおこる、というのである。

また山地は磁場により nesting vector  $Q$  がずれるため逐次相転移がおきることを示している。

## § 5 BEDT・TTF 塩

### 5-1 BEDT・TTF とその化合物

BEDT-TTF は、TTF の誘導体の一つである。一般式は図 5-1 のようになる。BEDT-TTF は、 $x_1 = x_2 = S$ ,  $n = 2$  としたときの分子である。 $x_1, x_2$  に S, Se, Te のいずれかをあてはめ、 $n = 1, 2, \dots$  とすることにより、多様な系列が出来る。TMTSF 塩でみたように、カルコゲン原子は積層方向に対して横方向の network もつくる。

BEDT-TTF では、カルコゲン原子の数が TMTTF の 2 倍になっているので、この network はより強固になる。積層方向より network 方向の導電率が高い結晶も合成されている。つまり、2 次元性が高い。

BEDT-TTF は平板状の分子ではなく、 $(CH_2)_n$  のところで振れている。このため積層の仕方に自由度が残されている。

この BEDT-TTF 分子と anion より成る電荷移動塩は色々な顔を持っている。

$(BEDT-TTF)_n X_n S_p$  という分子式で表わされるように、anion X のほかに結晶育成に用いられた溶媒 S までをとり込んだものもできる。 $(BEDT-TTF)_m X_n$  のときにおいても  $m, n$  の組み合わせが、X によって変わるのみならず、X が同じであっても変化したり、あるいは整数比にならないものも少なくない。さらに  $m:n$  が同じでも、結晶形が変わるものがある。現在のところこれらを制御する方法は、まだ確立されていない。

物性もまた多様である。米国では、BEDT-TTF 塩を ET 塩と略称されているが、その中には Extra-Terrestrial (異星人—映画の題名) の意味も込められている。しかし、比較的高い  $T_c$  の高い超伝導が得られることなどの魅力があるため、研究が急発展しつつある。ここでは、常圧で超伝導になる  $(BEDT-TTF)_2 I_3$  を中心に、研究の現状を紹介する。結晶構造は図 1-9 に示した。

## 5-2 電子構造

BEDT-TTF 塩では S-S の network がよくできあがっているため、1 次元よりは 2 次元に近くなっている。拡張 Huckel 法によるバンド構造計算が成されている。 $\beta-(BEDT-TTF)_2 I_3$  のバンド構造およびそれをもとにした Fermi 面を図 5-2 に示す。 $(TMTSF)_2$

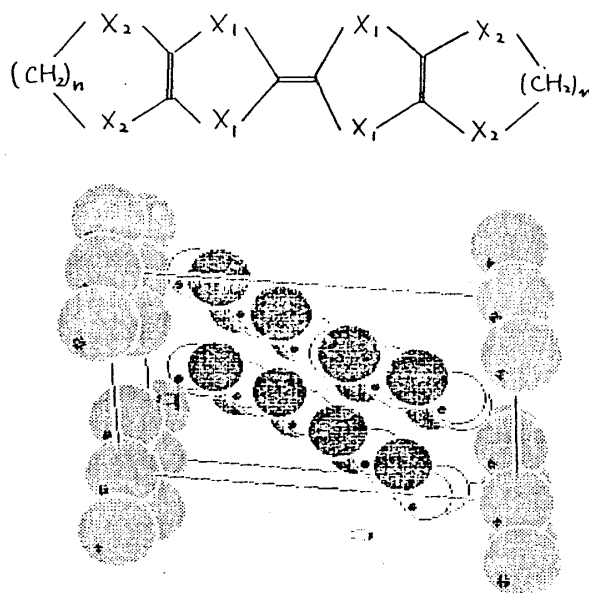


図 5-1

Xと異なり, closed orbit ができている。

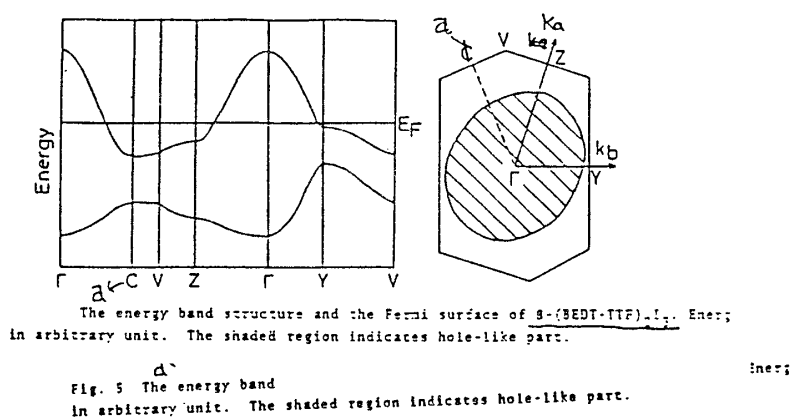


図 5-2

### 5-3 超伝導

TMTSF 塩以外で超伝導を示すものとして, まず (BEDT-TTF)<sub>4</sub>(ReO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> が発見された。図 5-3 にその相図を示す。絶縁体相については, 磁化率の結果から CDW 状態ではないかとみられている。glassy state に関しては,

(TMTSF)<sub>2</sub>FSO<sub>3</sub> と同様, anion が order しないまま, 絶縁体化した状態であろうと考えられている。

1984 年に至り, BEDT-TTF で次々と常圧下での超伝導が現われた (表 5-1)。 $\beta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> は第二種の超伝導体であり, 図 5-4 に上部臨界磁場  $H_{c2}$  の温度依存性を示す。 $H \parallel a$ ,

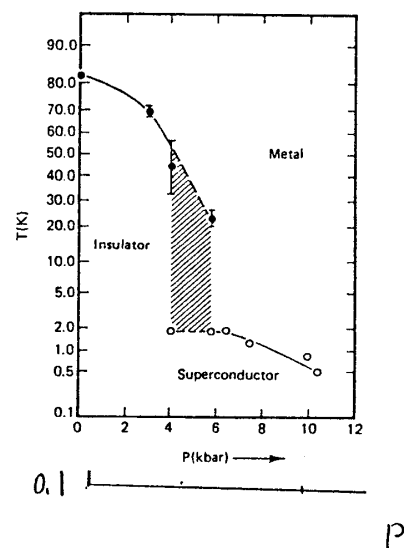
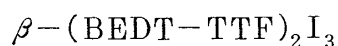


図 5-3

表 5-1



$$\xi_a(0) = 633 \text{ \AA}$$

$$\xi_{b'}(0) = 608 \text{ \AA}$$

$$\xi_c^*(0) = 29 \text{ \AA}$$



$$\xi_a(0) = 1030 \text{ \AA}$$

$$\xi_{b'}(0) = 380 \text{ \AA}$$

$$\xi_c^*(0) = 30 \text{ \AA}$$

$H \parallel b$  でのふるまいはかなり一致しており、2次元であることを裏付けている。比較に  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  の同様の data を並べた (図 5-4b)。 $H_{c2}$  の  $T_c$  近傍の勾配から超伝導の coherence length を推定できる。その結果を表 5-1 に示す。

図 5-5 は圧力による  $T_c$  の変化である。驚ろくべきことに、圧力を少し加えることにより  $T_c$  が約 1.5K から約 7K に一気に上がっている。一方、金属状態での電気抵抗の圧力依存性をみると (図 5-6), 類似の有機合成金属にくらべても一際大きな変化を示す。これと、先の  $T_c$  の圧力変化とは、何らかの関係があると思われる。

圧力下でみられた  $T_c$  の状態が圧力を除いた後でも残っているらしいことがわかっている。最近になって、圧力をかけつつ 100°K 以下

まで冷却し、そこで圧力を解除して常圧下に戻して冷却しつづけても 8K 近傍で超伝導に移ることが明らかにされた。100°K 以下で圧力解除後試料温度を  $T_A$  以上に上げなければ 8K の超伝導転移は現われる。 $T_A$  は 160K (Ginodman ら) と 125K (Creuzet ら) ともいわれている。

圧力による変化は 2 つに大別される。その一つは TMTSF 塩においても見られたことであるが、圧力と共に  $T_c$  が減少することである。この原因はまだ明らかにされていないが、超伝導がフォノンを仲介とする電子間引力に基いているとするとそのエネルギーは  $U^2/M\omega_0^2 a^2$  で与えられる。ここに  $U$  は電子とイオン間の相互作用エネルギー、 $M$  はイオンの質量、 $\omega_0$  はイオンの振動周波数、 $a$  はイオンの平均間隔。有機電荷移動塩の構成分子がイオンに対応するとすると、圧力によって  $a$  は縮むが、格子は固くなり  $\omega_0$  が大きくなるとすると電子フォノン相互作用は弱くなり、 $T_c$  が下がることが説明できる (山地氏私信による)。

一方、1.3Kbar で  $T_c$  が 1.4K から 7K まで急増することの説明もまた与えられるには至

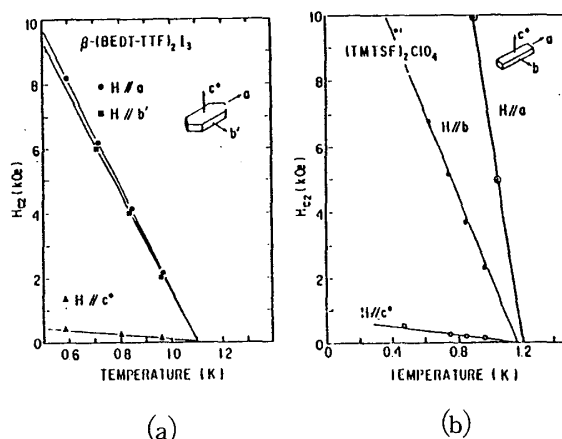


図 5-4

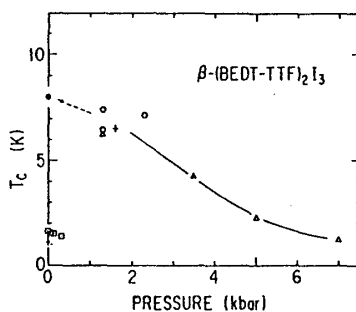


図 5-5

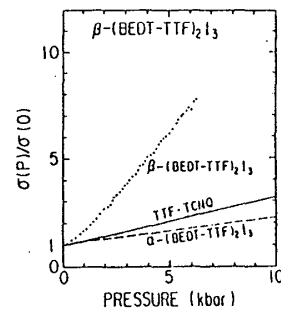


図 5-6

っていないが、超格子構造の出現と深く係わっていることが明らかにされている。 $\beta(\text{BEDT}-\text{TTF})_2\text{I}_3$  を常圧下で冷却すると 195 K 以下で

$$\mathbf{q} = 0.076 \mathbf{a}^* + 0.272 \mathbf{b}^* + 0.206 \mathbf{c}^*$$

なる超格子構造が現われる。この構造が現われると 7 K の超伝導は抑制され、1.4 K の超伝導が現われるらしい。1 kbar 以上の圧力下で 100 K 以下に冷却すれば超格子構造は形成されないらしい。低温下で圧力を解除しても高い  $T_c$  状態が実現されることはこの仮説と矛盾しないし、最近、圧力下では超格子構造が現われないことが中性子散乱により確認された。

圧力は BEDT-TTF 分子間の距離を変えている。従って  $\beta-(\text{BEDT}-\text{TTF})_2\text{I}_3$  の  $\text{I}_3^-$  をより小さな容積を持つアニオン  $\text{I}_2\text{Br}^-$ ,  $\text{IBr}_2^-$  で置換すると  $\text{I}_3$  塩に圧力をかけた状態ができる筈である。結果は図 5-7 のようになった。 $\text{IBr}_2$  塩は  $\text{I}_3$  塩に 4 kbar 程度の圧力をかけた状態になっていると予想され、実験結果も予想通りになっている。しかし  $\text{I}_2\text{Br}$  塩では超伝導は現われなかった。これは  $\text{I}_2\text{Br}$  が  $\text{I}-\text{I}-\text{Br}$  と配列し、Br のある側がランダムに分布するので格子ポテンシャルに乱れが導入されることになってしまったためと考えられる。

BEDT-TTF 塩の超伝導体が bulk 超伝導体であるかを調べるため、 $\beta-(\text{BEDT} \cdot \text{TTF})_2\text{IBr}_2$  について Meisner 効果の測定 (図 5-8) が行なわれた。磁場を  $ab$  面に垂直にかけた場合、理想的な場合に対して 80 % 程度の反磁性がでており、bulk 超伝導と考えてよいことがわかった。

$\beta-(\text{BEDT} \cdot \text{TTF})\text{AuI}_2$  についても同様な data が得られている。

BEDT-TTF 系で超伝導を示すものを表 5-2 にまとめた。BEDT-TTF 塩は、実に多様でまた、未知の部分が多く残っている物質である。TMTSF 塩とは異なるアプローチが必要であろう。

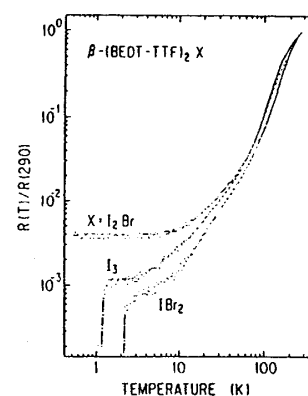


図 5-7

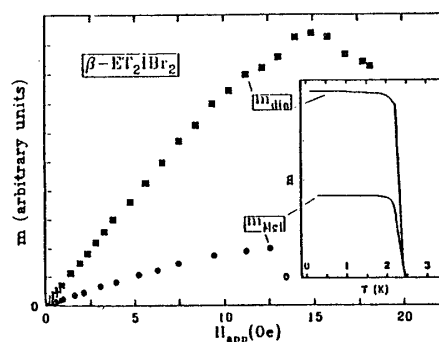


図 5-8

## § 6 導電性高分子

1964 年 Little は BCS model をもとにし、電子間引力として格子振動に代えて電子分極が使えることを指摘し、これにより high  $T_c$  の超伝導が実現されうることを指摘した。これ



表 5-2

β-(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X の格子定数の比較 [X = I<sub>3</sub> を基準にした  
変化率と I<sub>3</sub> 塩の圧縮率を用いて換算した有効格子圧 (ΔP)]

X	X = I <sub>3</sub>	I <sub>2</sub> Br		I Br <sub>2</sub>		AuI <sub>2</sub>	
	dK/KdP [X/kbar]	ΔK/K [X]	ΔP [kbar]	ΔK/K [X]	ΔP [kbar]	ΔK/K [X]	ΔP [kbar]
a	-0.45	-0.045	0.10	-0.33	0.74	-0.18	0.40
b	-0.33	-0.84	2.55	-1.37	4.10	-0.03	2.86
c	-0.27	-0.62	2.32	-1.26	4.75	+0.77	-2.89
α	+0.13	-0.23		-0.63		+0.60	
β	-0.07	-0.38		-0.65		+0.63	
r	-0.14	+0.31		+0.69		+0.80	
V	-1.03	-1.59	1.54	-3.18	3.09	-1.25	1.21

を励起子超伝導という。これと同時に、励起子超伝導を実現するものとして、有機高分子のモデルを提案した。以降、多くの化学者が関連物質の開発に当たった。しかし、Little の考えたモデル高分子は実現されていない。最近では、Little のモデルは分子内構造はよいが、分子を重ねたときの分子間相互作用にかなり無理があるらしいと言われている。

その研究過程において、電荷移動錯体の研究が発展し、合成金属がさかんに研究されるようになった。それに刺激される形で、ポリアセチレンに doping を行うと金属的伝導を示すことが、1977 年に発見された。ポリアセチレンは最も簡単な共役分子でそのままでは絶縁体に近い。しかし、これに doping を行うと、伝導度は  $10^8$  程上昇し、 $10^3$  S/cm 程度まで上がる。

現在、基礎的な関心からはもちろん、新素材の開発といった応用面からの関心も集め、盛んな研究が行なわれている。

## 6-1 構造

まず、グラファイトを考えてみよう。グラファイトはベンゼン環を平面上につなぎ合わせたものを、層状に重ね合わせた構造をしている。1つの層は、 $sp^2$  軌道より成る  $\sigma$  結合で形成され、その上を非局在化した  $2p_z$  即ち  $\pi$  電子が動きまわっている。このグラファイトの一部を切り出すことによって、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリフェニレンビニレンを取り出すことができる(図6-1)。導電性高分子には、この他にもポリピロール、ポリチオフェン等5員環が中核となっているものがある(図1-2)。

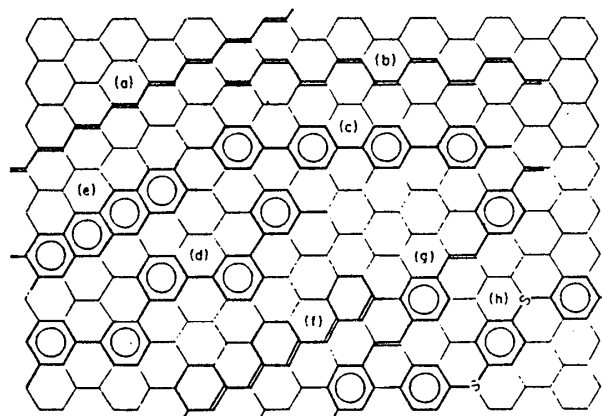
以上のものは、C-C 結合に注目すると、いずれも2重結合と1重結合が交互に配されてお

り、共役高分子と呼ばれている。

この中で最も簡単なものがポリアセチレンである。ポリアセチレンでは結合交替 (bond alternation) がおこっており、その結果二量体化 (dimerization) している。図 6-2 中の  $a$  は  $1.22\text{\AA}$  であり、二量体化による結合長の変化は  $0.08\text{\AA}$  である。最近接鎖間の距離は  $4.39\text{\AA}$  であるので、準 1 次元系とみなすことができる。結合交替の存在は、X 線回折、Raman 散乱による C-C 結合の stretching vibration の分裂により確かめられている。

ポリアセチレンには cis 型, trans 型の 2 つの構造がある (図 1-2)。アセチレン ( $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ) ガスを  $-78^\circ\text{C}$  で触媒に接触させると cis 型のポリアセチレンが合成される。これは、昇温処理 (約  $150^\circ\text{C}$  で数分間) によって、より安定な trans 型になる。これを熱異性化という。trans 型の特徴は、2 重結合の位置が右にくるときと、左にくるときとでエネルギー的に差がなく、両者はエネルギー的に縮退していることである。熱異性化の過程では、まず核ができ、そこから trans 部分が広がっていく。すると、2 つの異なる構造がぶつかるところができ、そこには不対電子ができることになる。これが後に述べる soliton になる。一方、図 6-3 に示す 2 つは、いずれも右の方がエネルギー的に高くなっているためトランスポリアセチレンにみられるような soliton は作れない。

高分子はその 1 次構造より推して、1 次元的になりやすいが、これが理想的な単結晶となることは稀である。単結晶になるものとして、ポリジアセチレンがあるが、例外的である。この場合、モノマ



グラファイトの六方格子に描いた各種の鎖状共役高分子化合物

- |                       |                       |
|-----------------------|-----------------------|
| (a) トランス型ポリアセチレン,     | (b) シス型ポリアセチレン        |
| (c) ポリ(パラ-フェニレン),     | (d) ポリ(メタ-フェニレン)      |
| (e) ポリアセチレン(未知化合物),   | (f) ポリ(1,6-ヘプタジーン)    |
| (g) ポリ(パラ-フェニレンビニレン), | (h) ポリ(パラ-フェニレンスルフィド) |

図 6-1

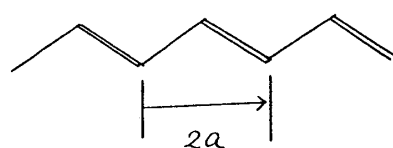


図 6-2

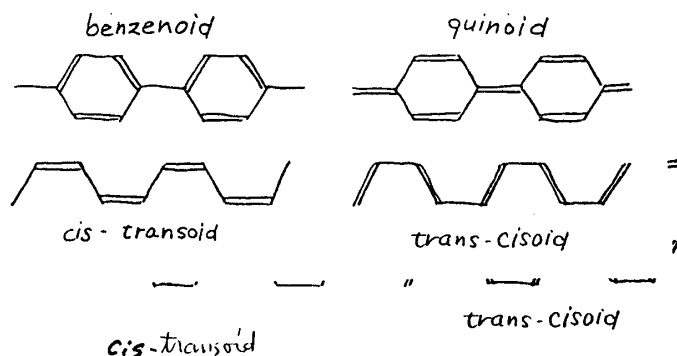


図 6-3

一（単体）の単結晶を作り，これに X 線， $\gamma$  線を照射することにより重合化（固相重合）させて作る。ポリアセチレンの場合は，フィブリル構造をとり， $200\text{\AA}$  位の太さの繊維から成っている。繊維内でも，ポリアセチレンは完全結晶とはなっていない。結晶化度は高いが，分子鎖の長さにも限界がある。均質な部分のサイズは  $100\text{\AA}$  程度，ドーピングをすると  $20\text{\AA}$  程度になるとする報告がある。

以上のことから，導電性高分子は構造上の乱れと無縁でなく，乱れた系，不均質な系であると考えるアプローチがよくあてはまる場合が少なくない。乱れがあると，電子の波動関数が局在化し，ホッピング伝導が重要になってくる。このホッピングの確率は，波動関数の重なり度と軌道間のエネルギー差によりきまり，

$$\sigma \propto \exp\left[-cT^{\frac{1}{1+d}}\right] \quad (6-1)$$

で与えられる。ここで  $d$  は次元数で，ポリアセチレンの場合  $d=1$  と考えられるが，実験データは  $d=3$  でかなりよく説明される。これは，乱れにより 1 次元性がマスクされてしまっていることを示している。

実際に得られるポリアセチレンは，密度から考えると，約  $2/3$  がすきまでである（充填率 30%）。一方，表面積は約  $60\text{m}^2/\text{g}$  もある。これは，ポリアセチレンを電池の電極として使用する場合など界面現象を利用するときには有利である。

## 6-2 ドーピング

導電性高分子は，電子供与体（donor），あるいは電子受容体（accepter）が dope されると高い導電性を示す。バンド伝導の言葉を使えば，filled band から unfilled band を形成する役割をするのが dopant である。

ポリアセチレンの場合，doner として， $\text{Na}^+$ ， $\text{K}^+$ ， $\text{Rb}^+$  等のアルカリ金属イオン，acceptor として  $\text{AsF}_6^-$ ， $\text{PF}_6^-$ ， $\text{ClO}_4^-$  等の Lewis 塩， $\text{I}_3^-$ ， $\text{Cl}^-$ ， $\text{Br}^-$  等のハロゲンイオンなどが知られている。ポリアセチレンは，電子親和力とイオン化エネルギーに大きな差がないので，p 型にも n 型にもなり，両性分子といわれている。

doping の仕方としては，① dopant のガスあるいは溶液に入れること，②電気化学的 doping，などがある。②は比較的均質な doping が可能で可逆的に行うことができ，doping level を制御することができる。図 6-4 に，doping level により導電性がどのように変化するかを示した。1%程度の doping で急激に上り，それ以上では変化が少なくなる。ポリアセチレンとして配向性，結晶性が良く，均質な部分が長いものを使うと伝導度はよくなり，

$\sigma = 4 \times 10^3 \text{ s/m}$  程度になる。これは、銅の伝導度より一桁小さい位である。図6-5には磁化率の測定結果も同時に示されているが、5%の doping で急に上昇して Pauli 常磁性が現われる。

### 6-3 ポリアセチレンのソリトン

ポリアセチレンを熱異性化する過程で、不対電子が 1000 ~ 3000 単位に1つ形成される。この不対電子は電氣的に中性なスピン担体である。磁化率は Curie 則に従うが、電荷担体の数は  $\exp(-4/T)$  で変る。この不対電子は  $\pi$  電子で、非局在化している。 $\pi$  電子であることは、ESR の  $g$  値 ( $= 2.002634 \pm 0.000015$ ) が共役  $\pi$  電子系の  $g$  値 ( $= 2.002617 \pm 0.000004$ ) に非常に近いこと、また異方性がよく一致することから結論される。また、ESR の線幅が温度の上昇と共に狭くなること、即ち、運動による先鋭化が起こることから、スピン担体は動きまわっていると考えられる。また overhauser 効果がみられることも運動していることの根拠となっている。

このようなポリアセチレン上の不対電子は moving domain wall あるいは topological soliton とみなされている。

ポリアセチレンの soliton を扱った理論に SSH (Su-Schrieffer-Heeger) モデルがある。図6-6のような変位を考えると、 $\sigma$  結合のひずみによる energy  $E_\sigma$  は、 $\kappa$  を弾性定数として、

$$E_\sigma = \frac{1}{2} \sum \kappa (u_{n+1} - u_n)^2 \quad (6-2)$$

である。 $\pi$  電子を Huckel 近似で扱ったときの hopping integral  $t_{n+1,n}$  は、

$$t_{n+1,n} = t_0 - \alpha (u_{n+1} - u_n) \quad (6-3)$$

ここで  $t_0$  は二量体化していないときの値、 $\alpha$  は電子-フォノンの結合定数で 6.9 ~ 7.1 の値を

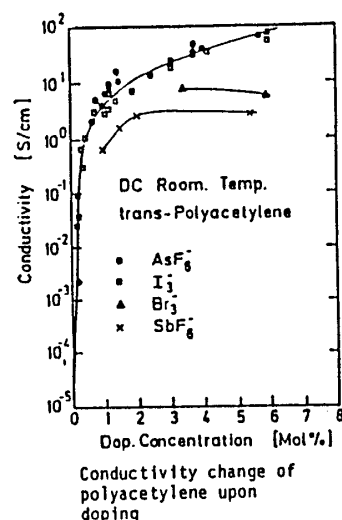


図 6-4

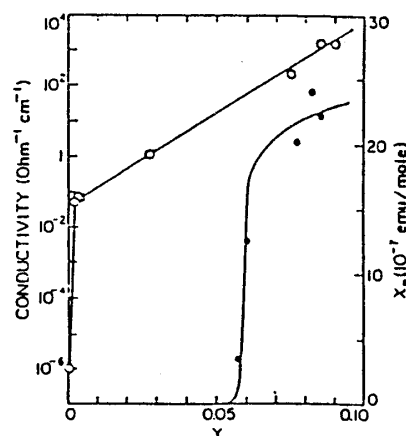


図 6-5

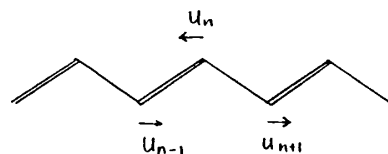


図 6-6

持つ。また、核の kinetic energy は、CH グループ全質量を  $M$  として

$$E_k = \frac{1}{2} \sum_n M \dot{u}_n^2 \quad (6-4)$$

となる。したがって、model Hamiltonian は

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & - \sum_{n+1,n} t_{n+1,n} (c_{n+1,s}^+ c_{ns} + c_{ns}^+ c_{n+1,s}) \\ & + \frac{1}{2} \sum_n \kappa (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{1}{2} \sum_n M \dot{u}_n^2 \end{aligned} \quad (6-5)$$

となる。 $c_{n,s}^+$  は  $n$  番目の CH グループ上のスピン  $S$  を持つ  $\pi$  電子の生成演算子である。電子・電子相互作用は無視されている。

SSH モデルは数値的にしか解けない。 $n \rightarrow \infty$  で B-相,  $n \rightarrow -\infty$  で A-相とする、波動関数として

$$\psi = \begin{cases} u_0 & n \leq -\nu \\ -u_0 \tanh(n/l) & \\ -u_0 & n \leq \nu \end{cases} \quad (6-6)$$

をとる。ここで  $l$  は波動関数の広がりを表すパラメーターである。エネルギーギャップ  $E_g$  の値に対して soliton のエネルギーを  $l$  の関数として計算した結果を図 6-7 に示す。ポリアセチレンは  $E_g = 1.4 \text{ eV}$  となり,  $l \simeq 7$  のとき, 最小値  $0.42 \text{ eV}$  をとる。soliton は炭素原子 14 個程度に広がっていることになる。 $|\psi_n^{(0)}|^2$  は図 6-8 のようになる。また, soliton の中心

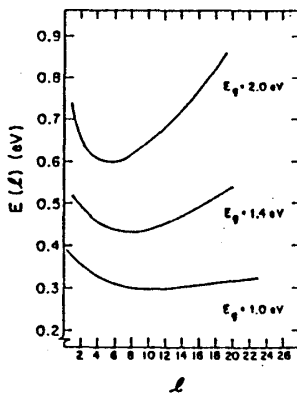


図 6-7

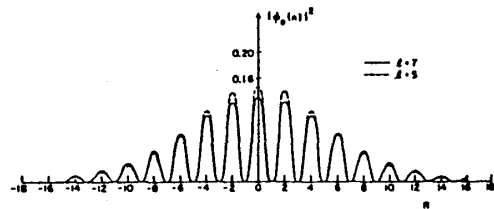


図 6-8

が動いてもエネルギー  $E_s$  は  $0.002 \text{ eV}$  しか変化しない。つまり, 非常に動きやすい。

soliton の準位はギャップの中間に出来その分だけ上下のバンドの状態密度が減る。状態密度の変化  $\Delta n(E)$  は図 6-9 のようになる。ソリトンの質量  $M_s$  は, ほぼ  $6m_e$  程度である。

SSH モデルを連続体モデルを使って解析的に解けるようにしたのが、TLM (Takayama-LinLu-Maki) モデルである。これによると、soliton の生成エネルギー  $E_S$  は

$$E_S = 2\Delta/\pi \quad (6-7)$$

となる。

soliton が実在する証拠としては、理論から導いた波動関数の形が ESR, ENDOR など確認されていること、doping によって charged soliton になったときの性質が理論とよく合うことなどが挙げられる。

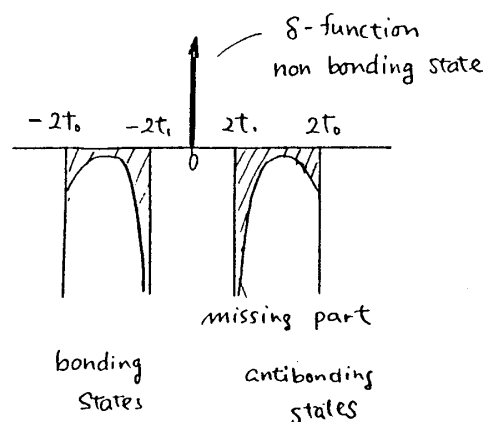


図 6-9

#### 6-4 Conduction Model

高分子導体を乱れた系、不均質な系として見る視点が必要なことはすでに述べた。実験データの解析には、このことを無視する訳にはいかない。しかし、ここでは理想的な構造を前提とした議論を中心にすすめる。

Si, Ge 等の tetrahedral 結合をもつ結晶では格子は剛体的で電子を励起しても、格子への影響は無視できる。しかし、1次元導体、例えばポリアセチレンでは、電子的な励起が、電子格子相互作用を介して、格子へも強い影響を及ぼす。その一つの現れ方は CDW にみられた。ポリアセチレンでは soliton あるいは polaron としてその姿がとらえられている。

ポリアセチレンに doping すると、中性 soliton  $S^0$  は荷電 soliton  $S^+$  あるいは  $S^-$  になる (図 6-10)。TLM モデルによれば、soliton 生成エネルギーは電荷の種類を問わず

$$E_S = 2\Delta/\pi \simeq 0.637 \Delta \quad (6-7')$$

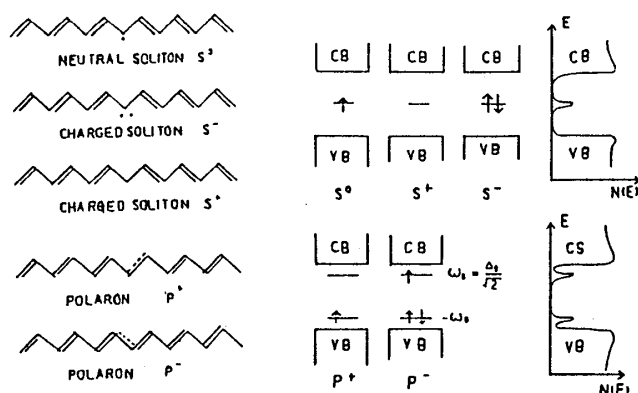


図 6-10

となる。

一方、電荷を持つ状態として、polaron になっている場合も考えられる。つまり A, B 2つの相がぶつかるところではなく、ある相中で、電子が加わったり、抜けたりするものである。

図 6-11 と表 6-1 に polaron を soliton と比較してまとめた。polaron は soliton と異

表 6-1

	$S_0$	$S_+$	$S_-$	$P^+$	$P^-$
電 荷	0	1	-1	1	-1
スピン	1/2	0	1	1/2	1/2

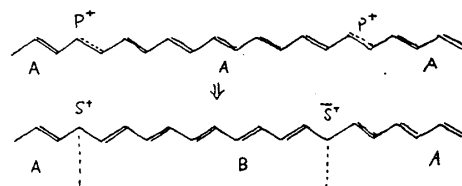


図 6-11

なり、電荷を持つ状態でも、スピンの  $\frac{1}{2}$  である。TLMモデルによると、polaron の生成エネルギー  $E_p$  は

$$E_p = 2\sqrt{2}\Delta/\pi \simeq 0.9\Delta \quad (6-8)$$

となり、polaron の生成エネルギーを最小にする polaron 準位は

$$\pm \omega_0 = \Delta/\sqrt{2} \quad (6-9)$$

となっている。このときの質量  $M_p$  は  $m_e$  にほぼ等しい。poralon の拡がり は soliton の拡がりの 4 倍、即ち 28CH 単位に及ぶ。

荷電 soliton と polaron の生成エネルギーをみると、 $E_s$  の方が小さい。しかし 1 個の電子をポリアセチレンに与えたとき、ポリアセチレンの片方を  $A \leftrightarrow B$  相間で反転させるためのエネルギーは莫大になる。それで、むしろ poralon が 2 つ出来て、それから soliton へと変っていくとみるのが妥当である (図 6-11)。

$$P^+ + P^+ \rightarrow S^+ + \bar{S}^+ \quad (6-10)$$

$\bar{S}^+$  は anti soliton (A-B でなく B-A 間にできる soliton) をあらわす。polaron と soliton はスピンと電荷の関係が異なるので、これを利用すると両者を識別することができる。しかし、polaron の寿命が短かく (10-13 秒)、すぐに荷電 soliton になってしまっていると思われ、polaron の検証は困難視されている。

doping を行くと、図 6-10 に示される soliton の準位が gap 中にできる。これは光吸収の実験により確認されており、soliton 存在の 1 つの証拠となっている (図 6-12)。

ポリアセチレンの doping は、その濃度によって3つの領域に分けることができる(図6-13, 図6-5参照)。

dopant 濃度  $y < 0.01$  の領域ではサイト間 hopping が重要である。既に述べたように、ドーピングしたポリアセチレンでは均質な部分の大きさは  $20 \text{ \AA}$  程度しかない。従って soliton は乱れたポテンシャルの中にトラップされてしまう。Kivelson model によると、低ドーピング領域では図6-14のように、donar に局在した  $S^-$  から近くにある  $S^0$  に電子がとび移ることにより電気を伝えていると考える。これにより  $\sigma$  の温度依存性, soliton の濃度依存性が説明されている。

中間領域 ( $0.01 < y < 0.05$ ) では、荷電 soliton の濃度が大きいと考えられる。荷電 soliton のスピンは0であるから、 $\chi \sim 0$  であり、かつ  $\sigma$  が大きくてもおかしくない。

高濃度領域 ( $y > 0.05$ ) は、まだよくわかっていない。結合交替がなくなると、1章で説明したように、金属になるが、ドーピング濃度が高くなっても結合交替が残っていることが確かめられている。Kivelson-Heeger は、polaron band が形成されていると提唱している。高ドーピングレベルでは電子の濃度が大きくなるため、電子-電子の相互作用が大きくなり、電子が delocalize した方が安定になり、soliton より polaron の方が安定化していると述べている。

以上, soliton, polaron の考え方を中心にポリアセチレン中の伝導モデルを紹介したが、これがどれほどの的を得ているかは、今後の研究で明らかにされるだろう。

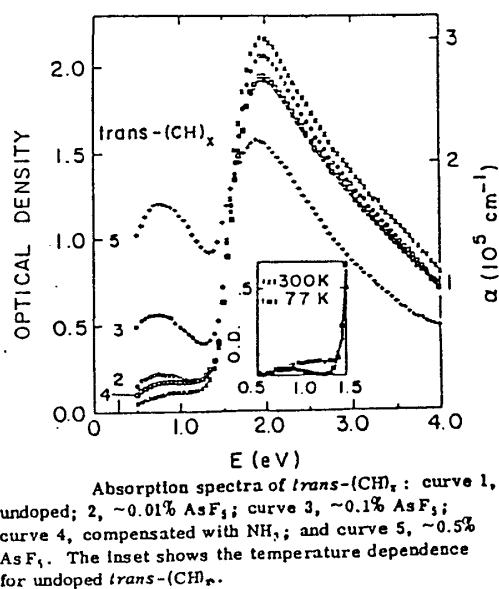


図 6-12

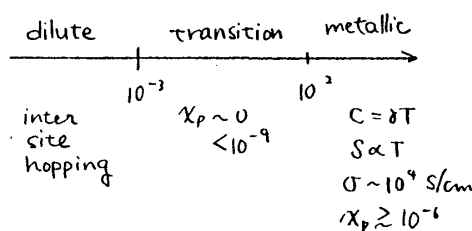


図 6-13

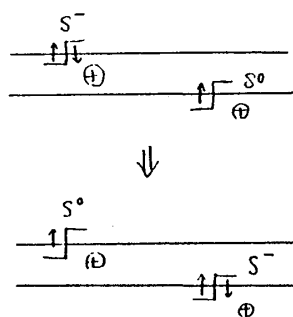


図 6-14



## § 7 今後の課題

有機導体の物性の理解は相当進んできた。バンド構造にしる電子伝導にしる、勘どころがつかめてきたようである。

しかし、程度の差こそあれ、未解決の問題が山積している。以下にまとめてみよう。

TTF・TCNQ では

- ① Frölich 超伝導が本当にきいているかを、より直接的に検証すること。
- ② 電子・電子相関の寄与が十分明らかになっていない。
- ③ CDW に関する非線型現象はまだ未解決のままにある。

(TMTSF)<sub>2</sub>X では

- ① 直流伝導度が飽和することなく低温までよくなりつづけているのは何故だろうか。
- ② 準1次元軸方向にみられる磁気抵抗の異常は何によっているか。
- ③ (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> の急冷で得られる SDW 相の実体はまだ十分明らかでない。
- ④ 磁場誘起 SDW の詳細
- ⑤ 本講義ではふれなかったが、遠赤外領域で電気伝導が、低下することが知られているがその原因の究明。

などが挙げられよう。

以下に、この講義のしめくくりとして、各種電荷、移動錯塩の性質をまとめた表7-1をかがけておく。また、本文中に参考文献をかがげること是一切しなかった。最後に、重要と思われる文献をまとめておく。

## 参 考 文 献

### 解説書

- a. Low-Dimensional Cooperative Phenomena, ed. H. J. Keller (Plenum) (1974).
- b. Highly Conducting One-Dimensional Solids, ed. J. T. Devreese et al. (Plenum) (1979).
- c. The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids, ed. L. Alcacer (D. Reidel Publishing) (1979).
- d. 合成金属, 白川・山辺編(化学同人)(1980)
- e. 一次元電気伝導体, 鹿兒島・三本木・長沢著(裳華房)(1982)

### 論文

1. H. Fröhlich, Proc. Roy. Soc. A223 296 (1954).

2. R. E. Peierls, Quantum Theory of Solids (Clarendon Press, 1955) p. 108.
3. W. A. Little, Phys. Rev. **134** A1416 (1964).
4. H. C. Montgomery, J. Appl. Phys. **42** 2971 (1971).
5. L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. D. Yamagishi, A. F. Garito and A. J. Heeger, Solid State Commun. **12** 1125 (1973).
6. P. A. Lee, T. M. Rice and P. W. Anderson, Phys. Rev. Lett. **31** 462 (1973).
7. M. J. Rice and S. Strässler, Solid State Commun. **13** 697, 1389 (1973).
8. W. P. Su, R. Schrieffer and A. J. Heeger, Phys. Rev. Lett. **42** 1698 (1979), Phys. Rev. B **22** 2099 (1980).
9. H. Takayama, Y. R. Lin-Liu and K. Maki, Phys. Rev. B **21** 2388 (1980).
10. S. Kivelson, Phys. Rev. B **25** 3798 (1982).
11. J. Solyom, Adv. in Phys. **28** 201 (1978).
12. D. Jerome and H. J. Schulz, Adv. in Phys. **31** 583 (1982).
13. K. Yamaji: Solid-State Sciences **52** (Springer-Verlag, 1984) 149.
14. H. Fukuyama, J. P. S. J. **41** 513 (1976).
15. K. Machida and T. Matsubara J. P. S. J. **50** 3231 (1981).

国際会議プロシーディングス

- I. Boulder Conference 1981, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **78**— No. 1—4 (1982).
- II. Les Arcs Conference 1982, J. de Phys. (Paris) C3—1983 (1983).
- III. Abano Terme Conference 1984, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 117—121 (1985).

表 7-1

	TTF・TCNQ	(TMTSF) <sub>2</sub> X	$\beta$ -(BEDT-TTF) <sub>2</sub> X
構 造	分離積層系 (TTF カラム と TCNQ カラム) 1 次元的	X が変わっても同型単一カ ラム系 1 次元と 2 次元の中間に 位する。	X が変わっても同型単一カ ラム系 2 次元的
電 荷 移 動 度 $\delta$	$\delta = 0.59$ ( 可変 ) incommensurate	$\delta = 0.5$ ( 一定 ) commensurate	$\delta = 0.5$ ( 一定 ) commensurate
フェルミ面	open	open	closed
秩 序 相	CDW 2 つのカラム上の CDW 間の相関パイエルズ転移	SDW (ものによっては CDW) と超伝導 アニオン秩序化磁場誘 起 SDW	超伝導 ( 高 T <sub>c</sub> 状態と低 T <sub>c</sub> 状 態 )
圧力効果	$\delta$ に変化	電子のカラム間移動を 変化	?
超 格 子 構 造	$2k_F$ , $4k_F$ 構造 ( incommensurate )	アニオン秩序化 ( commensurate )	高 T <sub>c</sub> 超伝導の抑制 ( commensurate )